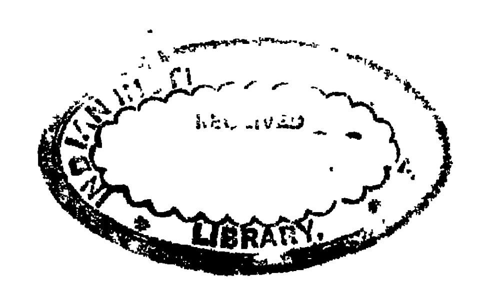
LEIPZIGER VORTRÄGE 1929





LEIPZIGER VORTRÄGE 1929

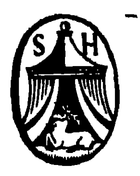
DIPOLMOMENT UND CHEMISCHE STRUKTUR

HERAUSGEGEBEN VON

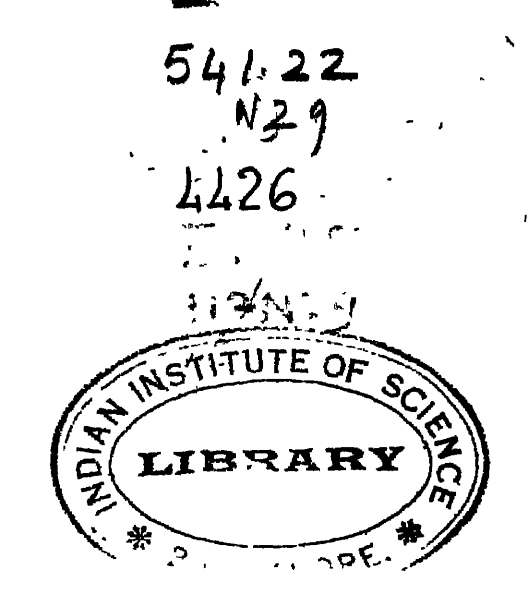
PROFESSOR DR. P. DEBYE

DIREKTOR DES PHYSIKALISCHEN INSTITUTS DER UNIVERSITÄT LEIPZIG

MIT 35 FIGUREN IM TEXT UND AUF EINER TAFEL



VERLAG VON S. HIRZEL IN LEIPZIG 1929


INDIAN INSTITUTE OF SCIENCE
LIBRARY

VORWORT.

Zum zweiten Male war es dank behördlicher und privater Unterstützung möglich, im Sommer 1929 eine Vortragswoche über ein eng begrenztes Thema in Leipzig zu veranstalten. Die Vorträge behandelten in diesem Jahre wesentlich die Zusammenhänge zwischen der Größe des elektrischen Dipolmomentes und der molekularen Struktur. Durch das Entgegenkommen des Verlages S. Hirzel und der Vortragenden wurde es auch jetzt wieder ermöglicht, den Inhalt der Vorträge einem größeren Publikum in Buchform zugänglich zu machen.

Sänger (Zürich) berichtet über seine Messungen an Gasen, die durch Verwendung der modernen technischen Hifsmittel inzwischen einen hohen Vollkommenheitsgrad erreicht haben, wie sich das durch Vergleich mit den ebenfalls ausgezeichneten Messungen von Zahn (Princeton) und Stuart (Königsberg) ergibt. Daneben beanspruchen gerechterweise die Fortschritte, die Estermann (Hamburg) mit der Molekularstrahlmethode erreicht hat und die durch einige schöne Aufnahmen illustriert werden, besonderes Interesse. Mit dem in letzter Zeit vielfach diskutierten Zusammenhange zwischen der chemischen Struktur der Molekel und ihrer durch das Moment gemessenen elektrischen Dissymmetrie beschäftigen sich weitere Vorträge von Estermann (Hamburg) und von Miß Sherrill, die mit Errera (Brüssel) zusammengearbeitet hat. Eine Vertiefung erfährt dasselbe Problem in dem Vortrage von Ebert (Würzburg) durch eine eingehende Diskussion des Einflusses, den die Beweglichkeit der Atome im Molekülgerüst haben wird. Das schwierige Gebiet der gegenseitigen molekularen Wirkungen und ihr Zusammenhang mit dem elektrischen Moment wird vom Standpunkte des Chemikers beleuchtet in einem Vortrage von W. Hückel (Freiburg) über Dipolmoment und Reaktionsgeschwindigkeit, während Errera (Brüssel) in seinem Beitrage über Dipolmoment und Assoziation

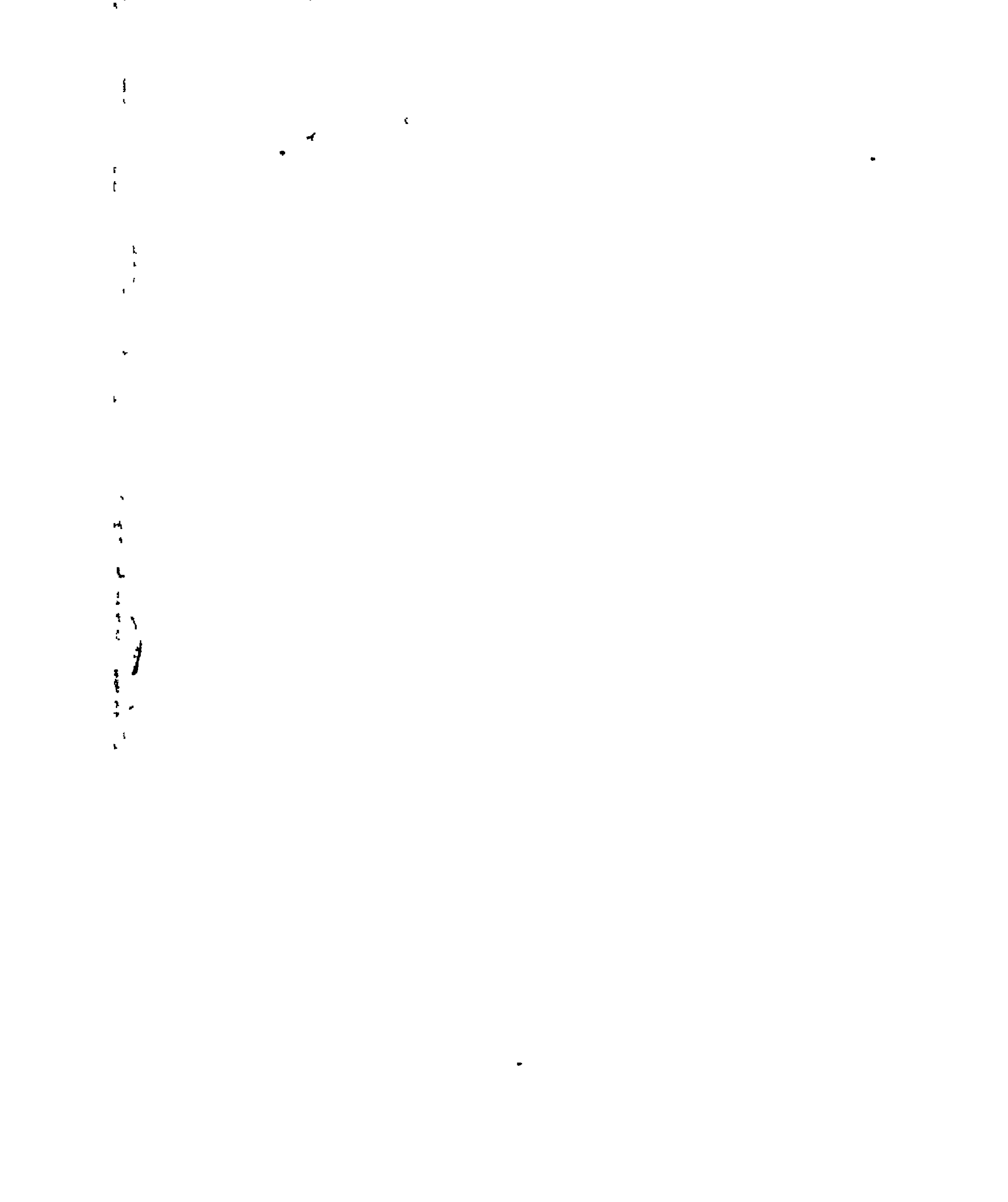
sich nach dem üblichen Empfinden wieder mehr auf physikalischem Gebiete bewegt. Ein Beitrag von K. L. Wolf (Karlsruhe) über die Absorptionsspektren bisustituierter Benzole liefert von einem neuen Gesichtspunkte aus eine Ergänzung sowohl zu den Erfahrungen über die elektrischen Momente jener Körper, als auch zu dem Vortrage Huckels. Die Beweglichkeit der Atome in Kristallen unter dem Einfluß elektrischer Kräfte wird behandelt von Errera (Brüssel) und von Højendahl (Kopenhagen), wodurch in gewissem Sinne ein Gegenstück geliefert wird zu dem sich scheinbar auf ganz anderem Gebiete bewegenden Ausführungen von Ebert. Welche Beziehungen zwischen der Größe des Kerr-Effektes und dem Dipolmoment bestehen, wird von K. L. Wolf (Karlsruhe) auseinandergesetzt, der damit erneut hervorhebt, wie durch Kombination von Kerr-Effekt und Dipol-Messungen interessante Aufschlüsse über Bau und Beweglichkeit erhalten werden können. Schließlich hatte Hund (Leipzig) die Freundlichkeit, das vorliegende Material zu beleuchten vom Standpunkte der modernen Quantentheorie. Freilich zeigt er, wie hier noch einige Arbeit geleistet werden muß, bevor die Durchrechnung der Ladungsverteilung selbst in einem so einfachen Molekül wie Chlorwasserstoff vollzogen sein wird. Aber der Weg ist klar vorgezeichnet und wird hoffentlich bald begangen werden. Bis dahin sind indessen die notgedrungen etwas zu viel im alten Vorstellungskreis befangenen Überlegungen, die zur dreieckigen Struktur der Wassermolekel und der pyramidalen Struktur der Ammoniakmolekel führen, dennoch ohne Mißtrauen zu betrachten.

Im ganzen scheint es mir wohl berechtigt, diesen Vortragsband den Fachgenossen vorzulegen. Ich habe die Überzeugung, daß die Vorträge, die wir in Leipzig hören durften, manche wertvollen Anregungen zu weiteren Arbeiten enthalten.

Zum Schlusse darf ich noch meinem Assistenten Dr. Sack danken für die vielseitige Hilfe, die er bei der Organisation der Vorträge, sowie bei der Drucklegung geleistet hat.

Leipzig, 14. Oktober 1929. *P. Debye.*

INHALTSVERZEICHNIS.



Neue Messungen des Temperatureffektes der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen.

Von

R. Sänger, Zürich.

Mit 8 Figuren.

I. Einleitung.

Zur Zeit als P. Debye[1]) als erster die Dipoltheorie einführte, um den besonderen Temperaturgang der Dielektrizitätskonstanten gewisser Substanzen zu erklären, lagen hauptsächlich Messungen der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten an Flussigkeiten vor. Die Theorie sollte vor allem das Verhalten dieser Flüssigkeiten wiedergeben, doch war die Übereinstimmung mit dem tatsächlichen Verlauf der Messungen keine befriedigende. Heute wissen wir, daß wegen der Unkenntnis uber die Konstante des inneren Feldes die Theorie im strengen Sinne nur den Temperatureffekt der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen zu erklären vermag[2]).

Schon die ersten brauchbaren Messungen an Gasen[3]) zeigten, obschon dieselben noch nach einem älteren Verfahren ausgeführt wurden (das Arbeiten mit Elektronenröhren war 1919 noch nicht geläufig), befriedigende Übereinstimmung mit der Theorie. Als dann die Röhrentechnik die genauen Messungen der Dielektrizitätskonstanten auch von Gasen ermöglichte und durch den Artikel von P. Debye im Handbuch für Radiologie Bd. 6 die nötige Aufmerksamkeit auf das Problem der Dielektrizitätskonstanten gelenkt wurde, entstanden in kurzer Zeit mehrere Arbeiten über den Temperatureffekt der Dielektrizitätskonstanten. Alle Beobachter konnten im großen und ganzen die Debyesche Theorie

1) P. Debye, Phys. Zeitschr. 13, 97, 1912.
2) R. Sänger, Phys. Zeitschr. 27, 165, 1926.
3) M. Jona, Phys. Zeitschr. 20, 19, 1919.

bestätigen, insbesondere sind die Arbeiten von Zahn[1]), Watson[2] und Stuart[3]) zu nennen. Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt; die verwendeten Gasdrucke bzw Gasdichten waren zufällig gewählt, d. h. vollständig voneinander unabhängig. Auf Grund des Debyeschen Gesetzes

$$\frac{\varepsilon - 1}{3} = \frac{4\pi}{3} n \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k} \cdot \frac{1}{T}\right), \tag{1}$$

(ε = Dielektrizitätskonstante, n = Anzahl der Moleküle pro cm^3 α = Polarisierbarkeit des Moleküls, μ = Dipolmoment, k = Boltzmannsche Konstante), das wir auch in die Form bringen können

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{3} \frac{M}{\varrho} = \frac{4\pi}{3} N \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3k} \cdot \frac{1}{T}\right) = a + b \frac{1}{T} \tag{2}$$

(M = Molekulargewicht, ϱ = Dichte, N = Loschmidtsche Zahl), wurde das elektrische Moment μ berechnet. Alle Experimente bestätigten innerhalb der Meßgenauigkeit das lineare Gesetz für die Molekularpolarisation P.

Es liegt aber im eigentlichen Sinne der Theorie, die Messungen des Temperaturganges der Dielektrizitätskonstanten nicht bei einzelnen willkürlichen Dichten auszuführen, sondern bei einer konstant gehaltenen Dichte, d. h. bei konstanter Molekülzahl Untersuchungen, die dieser Vorschrift gerecht werden, zeigen nicht nur in schönster Weise den Verlauf des Debyeschen Gesetzes, sondern werden auch allfällige Einflüsse assoziativer Natur, die für große Dichten zu erwarten sind, sofort in Erscheinung bringen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Debye habe ich[4]) vor einigen Jahren im Züricher Laboratorium eine Apparatur aufgestellt, die gestatten sollte, die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bei konstanter Molekülzahl zu messen. Verschiedene Mängel der Apparatur, insbesondere die Verwendung von gewöhnlichen Messinggaskondensatoren, verhinderten eine hinreichend genaue Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten, die

1) C. T. Zahn, Phys. Rev. 24, 400, 1924.
2) H. E. Watson, Proc. Roy. Soc. A 117, 43, 1972.
3) H. A. Stuart, Zeitschr. f. Phys. 47, 457, 1928.
4) R. Sänger, Phys. Zeitschr. 27, 566, 1926.

für eine genaue Berechnung des Momentes nötig wäre. So konnten die Momente nur auf etwa $0{,}1 \cdot 10^{-18}$ e. s. E. genau bestimmt werden.

Ich habe nun vor einiger Zeit zusammen mit O. Steiger eine wesentlich bessere Apparatur zusammengestellt, die vor allem gestattet, bedeutend genauere Bestimmungen der Dielektrizitätskonstanten zu machen und deshalb eine systematische Untersuchung des Temperatureffektes von Gasen und Dämpfen erlaubt. Zum vornherein sei gesagt, daß bei den kleinen verwendeten Dichten alle Messungen immer den linearen Verlauf der Dielektrizitätskonstanten mit der reziproken Temperatur, so wie es das Debyesche Gesetz fordert, bestätigen.

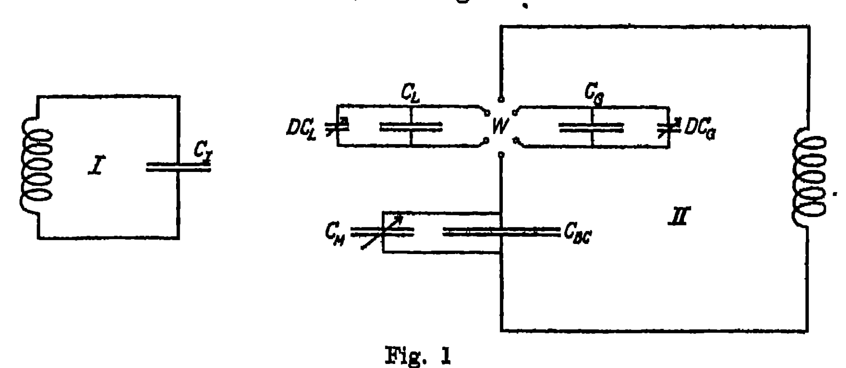


Fig. 1

Die Apparatur und das Verfahren der Messung sind in der Arbeit über Wasserdampf (R. Sänger und O. Steiger, Helvetica Phys. Acta 1, 369, 1928) genau beschrieben. Hier soll nur auf einige wichtige prinzipielle Punkte eingegangen werden.

Zur Messung der Dielektrizitätskonstanten wurde eine Schwebungsmethode angewandt, wie sie erstmals von Preuner und Pungs[1]) gezeigt wurde. Fig. 1 zeigt schematisch die Anordnung.

Als Generator dienen zwei Verstärkerröhren der Radio-Corporation (CX 371 A) mit einer Fadentemperatur von ca. 800°. Temperaturschwankungen haben nur wenig Einfluß auf die Frequenz. Der Gaskondensator C_G wird mit einem genau gleich konstruierten Luftkondensator (Stickstoff-Füllung) C_L verglichen. Beide Kondensatoren bestehen aus 9 tief vergoldeten Präzisionszylindern mit einer Gesamtkapazität von 2070 cm. Gas- bzw. Luftkondensator sind in einem Metallkessel eingebaut. Sie

1) G. Preuner und L. Pungs, Phys. Zeitschr. 20, 543, 1919.

befinden sich in einem Temperaturbad von ca. 50 Liter Paraffinöl. Temperaturbereich des Bades, von Zimmertemperatur bis ca. 300°. Ein Quarzkompensations-Manometer, das über einen Invarquarzschliff mit dem Gaskessel in Verbindung steht, erlaubt den Gasdruck bis auf eine Genauigkeit von $^1/_{10}$ mm zu messen. Das eine System des Kondensators ist mit dem Kessel direkt verbunden; die elektrische Verbindung mit dem andern System geschieht über einen Quarzinvar-Doppelschliff. Fig. 2 und 3 geben ein Bild des Manometers und des Doppelschliffs.

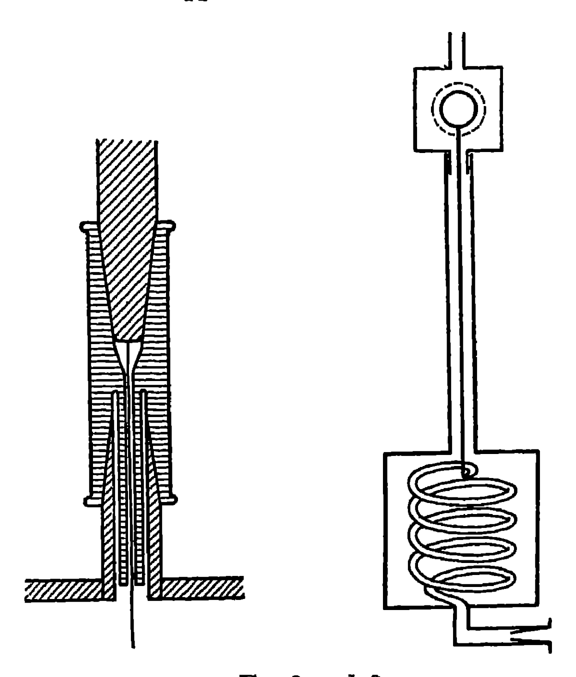


Fig. 2 und 3.

In Fig. 1 bedeutet C_M einen Seibtschen Präzisionskondensator von max. 2000 cm Kapazität und mit einer Feinteilung von 8000 Teilen. Diesem Kondensator ist parallel ein Blockkondensator von ca. 18 000 cm Kapazität geschaltet; letzterer steht in Serie zum Gas- bzw. Luftkondensator. Die Einrichtung gestattet eine Einstellung des Meßkondensators auf 1—2 Teile genau. Die Empfindlichkeit der Anordnung erlaubt die Bestimmung von ε—1 auf 1 $^0/_{00}$ genau.

II. Zustandsgleichung.

Um die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten bei konstanter Dichte zu messen, muß zunächst die Zustandsglei-

chung der zu untersuchenden Gase und Dämpfe bestimmt werden. Dies geschieht in folgender Weise: Der zu untersuchende Dampf wird bei einer zunächst beliebig gewählten Dichte in den Gaskessel abgefullt; sodann erlaubt das Quarzmanometer die Bestimmung des Temperaturganges des Druckes für die gewählte konstante Dichte.

Nach van der Waals folgt fur den Temperaturgang des Druckes

$$p = -\frac{a}{v^2} + \frac{RT}{v - b} \tag{3}$$

oder bei konstantem Molvolumen v

$$p = -C + DT. \tag{3'}$$

Die in ziemlich beträchtlicher Zahl vorliegenden Messungen verschiedener Autoren zeigen merkliche Abweichungen von der van der Waalsschen Gleichung. Deshalb können wir auch nicht ohne weiteres erwarten, daß der Temperaturgang des Druckes dem von Gleichung (3') geforderten linearen Gesetzen folgt. Tatsächlich zeigen aber die im folgenden aufgeführten Messungen, daß bei genugend klein gewählter Dichte der Druck innerhalb der Meßgenauigkeit einem linearen Gesetze gehorcht. Die dabei auftretenden Konstanten C und D, welche den Temperaturverlauf des Druckes wiedergeben, können aber von den aus den kritischen Daten ermittelten Werten beträchtlich abweichen.

Finden wir bei größeren Dichten Abweichungen von der Linearität, so werden wir sie zur Hauptsache assoziativen Einflüssen zuschreiben mussen. Wird daher bei einer genügend kleinen Dichte die durch (3') geforderte Linearität durch das Experiment bestätigt, so kann mit ziemlicher Sicherheit erwartet werden, daß auch im Verhalten der Dielektrizitätskonstanten keine Einflüsse assoziativen Ursprungs sich geltend machen, und demnach die Dielektrizitätskonstante streng dem Debyeschen Gesetze gehorcht. Sollten sich daher bei einer Untersuchung Abweichungen von der durch (3') geforderten Linearität ergeben, so müßte zu einer noch kleineren Dichte als der gewählten übergegangen werden.

Fig. 4 und 5 geben den experimentell gefundenen Temperaturgang des Druckes wieder, und zwar für die Dämpfe von Methyl-,

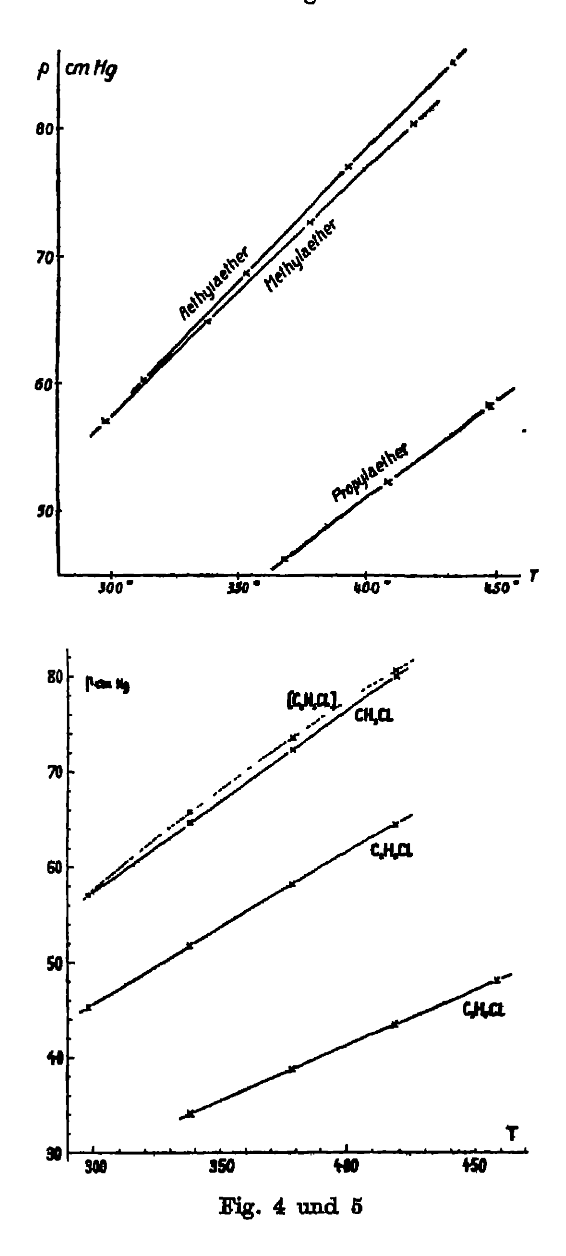


Fig. 4 und 5

Äthyl-, Propyl-Äther und Methyl-, Äthyl-, Propyl-Chlorid. Da das Temperaturverhalten des Wasserdampfdruckes genügend be-

kannt ist, konnte hier von einer eigenen Messung Abstand genommen werden.

Den in den Figuren dargestellten Messungen liegen folgende konstanten Dichten zugrunde.

Methyläther	$\varrho = 0{,}00137$ gr/cm³
Äthyläther	$\varrho = 0{,}00237$ gr/cm³
Propyläther	$\varrho = 0{,}00213$ gr/cm³.
Methylchlorid	$\varrho = 0{,}00156$ gr/cm³
Äthylchlorid	($\varrho = 0{,}00200$ gr/cm³)
	$\varrho = 0{,}00160$ gr/cm³
Propylchlorid	$\varrho = 0{,}00133$ gr/cm³.

Die Dichten von Methyl- und Äthyl-Äther konnten aus den absoluten Dichtebestimmungen von Stuart[1]) berechnet werden. Dabei waren nur kleine Korrekturen erforderlich; die Werte sind demnach für unsern Zweck hinreichend genau. Über die andern Substanzen liegen keine brauchbaren Messungen vor. Die angegebenen Dichten konnten deshalb nur durch Anwendung des Gasgesetzes aus den Versuchsbedingungen für die höchste im Experiment verwendete Temperatur berechnet werden. Diese Werte können daher nur als Näherungswerte angesprochen werden; zwar sind die Fehler relativ gering und in die nachherige Berechnung der elektrischen Momente werden keine größeren Fehler eingehen[2]).

Für Äthylchlorid ist in Fig. 5 der Temperaturgang des Druckes für zwei verschiedene konstante Dichten wiedergegeben. Wie die Figur deutlich zeigt, verläuft der Druck für die größere der beiden gewählten (in Klammer angegeben) Dichten noch nicht linear, dagegen aber bereits für die etwas kleinere Dichte. Die Messung der Dielektrizitätskonstanten wird entsprechend diesem Befunde nur für die kleinere Dichte durchgeführt.

Trotz den beiden verhältnismäßig großen Werten der in den Messungen verwendeten Dichten von Äthyl- und Propyläther

---

1) H. A. Stuart, Zeitschr. f. Phys. 51, 490, 1928.

2) Nächstens wird es möglich sein, durch eine eigens für diesen Zweck aufgestellte Apparatur Dampfdichtemessungen auszuführen bei irgend einer Temperatur und irgend einem Druck.

(der Dampfdruck von Äthyläther ist für die niedrigste Versuchstemperatur nahezu gleich dem Sattigungsdruck), ist der gefundene Verlauf des Druckes schon vollständig linear. Dieses unterschiedliche Verhalten der Äther gegenüber den Chloriden stimmt vollständig mit dem überein, was kürzlich K. L. Wolf[1]) aus dem dielektrischen Verhalten von Flüssigkeitsgemischen gefolgert hat. In seiner Arbeit versuchte Wolf das Auftreten von Assoziation hauptsächlich auf die Wirkung von Dipolen zurückzuführen. Sind wie bei den Äthern die ausgeprägt polaren Molekülteile beidseitig durch indifferente Kohlenwasserstoffgruppen abgeschirmt — und darin stimmen seine Aussagen nun vollständig mit unserem Befunde überein —, so werden sich nur geringe Assoziationserscheinungen zeigen; sind aber die Kohlenwasserstoffgruppen endständig wie bei den Chloriden, so müssen starke Assoziationserscheinungen auftreten.

III. Messung der Dielektrizitätskonstanten.

Die Messung der Dielektrizitätskonstanten der verschiedenen Dämpfe erfolgte bei den im vorhergehenden Abschnitt vorgezeichneten Versuchsbedingungen, d. h. bei den ermittelten, den verschiedenen Temperaturen zugehörigen Dampfdrucken Damit erhalten wir das Temperaturverhalten der Dielektrizitatskonstanten bei einer bekannten konstanten Dichte. In den folgenden Tabellen ist in der ersten Kolonne die absolute Temperatur und in der zweiten ihr reziproker Wert gegeben. In der dritten Kolonne folgt der oben bei der Ermittlung der Zustandsgleichung erhaltene und für die Messung der Dielektrizitätskonstanten verwendete Druck. In der nächsten Kolonne folgt schließlich die gemessene Dielektrizitätskonstante. Die erhaltenen Resultate sind in den Figuren 6, 7 und 8 graphisch dargestellt.

Alle Messungen bestätigen die vom Debyeschen Gesetze geforderte Linearität der Dielektrizitätskonstanten als Funktion der reziproken Temperatur. Die aus der Neigung der Geraden berechneten elektrischen Momente μ der Moleküle sind überall den Tabellen beigegeben.

---

1) K. L. Wolf, Zeitschr. f. phys. Chemie B 2, 39, 1929.

Tabelle 1.

Wasser

T	$\frac{10^3}{T}$	p	$(\varepsilon-1)\cdot 10^5$
393,0	2,545	56,40	400,2
423,0	2,364	60,93	371,7
453,0	2,207	65,34	348,8
483,0	2,070	69,75	328,7

$\mu = 1{,}84_7 \pm 0{,}02 \cdot 10^{-18}$.

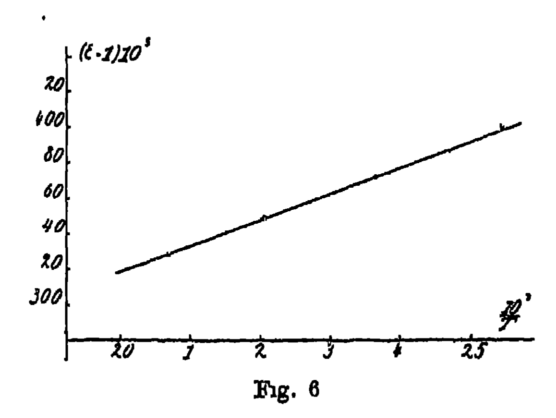


Fig. 6

Wie die Figur zeigt, weicht der der Temperatur von 120° zugehörige Punkt etwas von der durch die drei andern Punkte gezogenen Geraden ab. Voraussichtlich ist diese Abweichung einer Assoziation, vielleicht auch einer Adsorption, zuzuschreiben; für die Auswertung des Momentes sind nur die oberen drei Punkte benutzt worden.

Tabelle 2.

Äther

T	$\frac{10^3}{T}$	p	$(\varepsilon-1)\cdot 10^5$
	Methyläther		
298,0	**3,356**	**57,00**	**465,5**
338,0	**2,959**	**64,86**	**426,7**
378,0	**2,646**	**72,68**	**398,1**
418,0	**2,392**	**80,56**	**372,2**

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Äther

T	$\frac{10^3}{T}$	p	$(e-1)\cdot 10^5$
		Äthyläther	
313,0	3,195	60,26	495,0
353,0	2,833	68,67	470,0
393,0	2,545	77,02	450,7
433,0	2,310	85,26	431,0
		Propyläther	
368,0	2,717	46,28	359,7
408,0	2,451	52,26	353,2
448,0	2,232	58,24	346,2

Methyläther $\mu = 1,32 \pm 0,02 \quad 10^{-18}$, Äthyläther $\mu = 1,10 \pm 0,02 \cdot 10^{-18}$, Propyläther $\mu = 0,85 \pm 0,03 \cdot 10^{-18}$.

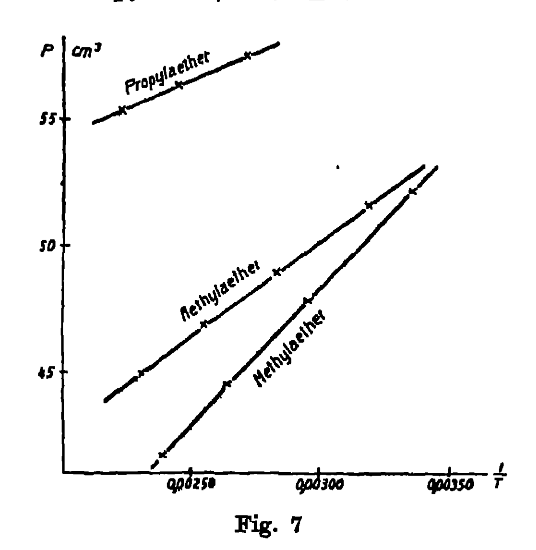


Fig. 7

Die etwas große Unsicherheit in der Dichte und der zur Verfügung stehende kleine Temperaturbereich ergeben für das elektrische Moment des Propyläthers einen etwas größeren Fehlerbereich als für die beiden andern Äther. In Figur 7 ist nicht der Temperaturverlauf der Dielektrizitätskonstanten, sondern derjenige der Molekularpolarisation dargestellt, was bei konstanter

Dichte nur eine Multiplikation mit einem konstanten Faktor bedeutet.

Tabelle 3.

Chloride

T	$\frac{10^3}{T}$	p	$(\varepsilon-1)\ 10^5$
	Methylchlorid		
298,0	3,356	56,84	797,6
338,0	2,959	64,67	718,3
378,0	2,646	72,60	657,8
418,0	2,392	80,58	607,2
	Äthylchlorid		
298,0	3,356	45,47	773,0
338,0	2,959	52,14	702,6
378,0	2,646	58,65	642,6
418,0	2,392	64,75	599,4

Methylchlorid $\mu = 1{,}86 \pm 0{,}03 \cdot 10^{-18}$, Äthylchlorid $\mu = 1{,}99 \pm 0{,}03 \cdot 10^{-18}$.

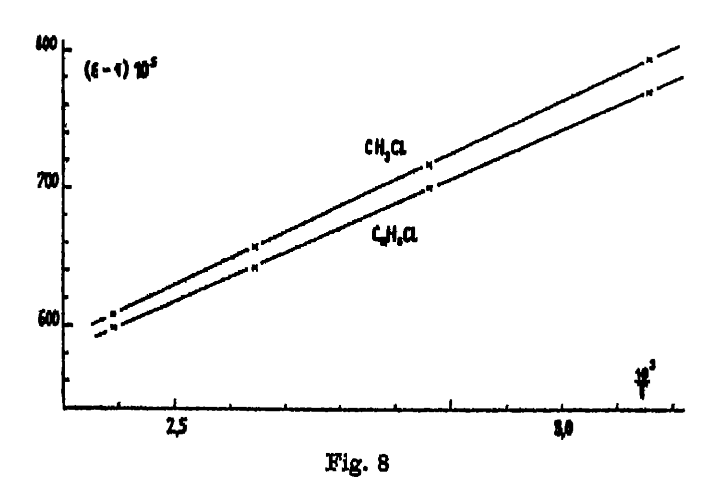


Fig. 8

Die relativ großen Fehlerbereiche kommen von der Ungenauigkeit der Dichte her. Sobald die Dichte genau gemessen werden kann, können die Momente der Chloride genauer angegeben werden. Propylchlorid ist in der Tabelle 3 nicht aufgeführt, da die Messungen noch nicht abgeschlossen sind.

IV. Diskussion der elektrischen Momente.

Die Existenz eines elektrischen Momentes für das Wassermolekül weist auf eine dreieckförmige Struktur hin, mit dem O-Ion an der Spitze. Tatsächlich konnte auch Hund[1]) durch energetische Überlegungen zeigen, daß für das Wassermolekül nur ein gewinkeltes Modell in Frage kommt. Aus den ultraroten Eigenschwingungen ergeben sich zwei Lösungen für das Wassermolekül, eine mit einem Scheitelwinkel von $\vartheta = 64^0$, die andere mit $\vartheta = 110^0$. Für den Abstand des O-Ions von den beiden H-Ionen folgen für beide Lösungen ungefähr dieselben Werte ($a = 1{,}0 \quad 10^{-8}$ cm). Berechnet man durch Einführung der Polarisierbarkeit des O-Ions die den beiden Modellen zugehörigen elektrischen Momente, so ergeben sich die Werte $\mu = 1{,}34 \quad 10^{-18}$ und $\mu = 4{,}32 \quad 10^{-18}$ [2]). Ein Vergleich mit dem experimentell gefundenen Werte würde zunächst mehr für das spitzwinklige Modell sprechen; doch ist wie Herr Hund in der Diskussion hervorhob, anzunehmen, daß beide theoretischen Werte mit dem experimentell gefundenen Werte verträglich sind.

Die gefundenen elektrischen Momente der Äther sprechen ebenfalls für eine dreieckförmige Struktur. Die Abnahme des Momentes mit wachsender Alkylgruppe würde dabei bedeuten, daß der Winkel an der Spitze zunimmt beim Übergang von Methyl- Äthyl- zu Propyl-Äther. Diese Aussage steht in Übereinstimmung mit den Resultaten an den beiden gemessenen Chloriden, wo die Vergrößerung der Alkylgruppe eine Vergrößerung des Momentes hervorruft[3]) Bei den Äthern läßt sich daher das Abnehmen des

---

1) F. Hund, Zeitschr. f. Phys 31, 81, 1925; 32, 1, 1925.

2) P Debye, Polare Molekeln, p. 80

3) Inzwischen ist auch das Moment von Propylchlorid bestimmt worden zu $\mu = 1{,}87 \pm 0{,}04 \cdot 10^{-18}$. Die Abnahme des Momentes beim Übergang von Äthylchlorid zu Propylchlorid ist zunächst überraschend Betrachtet man die Chloride als eine Art Ionen-Verbindungen, wie die Halogenwasserstoffe — trotz der etwas gewagten Darstellung —, so müßte eine Vergrößerung der Polarisierbarkeit des Alkylions ohne Änderung der Abstandes beider Ionen eine Verkleinerung des Momentes hervorrufen Da aber die Vergrößerung der Alkylgruppe nicht nur als Vergrößerung der Polarisierbarkeit gedeutet werden kann, so ist das gefundene Resultat bei den Chloriden doch einigermaßen verständlich.

Momentes mit wachsender Alkylgruppe nur durch die Vergrößerung des Winkels erklären.

V. Ultrarotglied der Dielektrizitätskonstanten.

Im Debyschen Gesetz für die Molekularpolarisation

$$P = \frac{\varepsilon - 1}{3} \frac{M}{\varrho} = a + b \cdot \frac{1}{T}$$

stellt a die optische Polarisation

$$P_0 = a = \frac{4\pi}{3} N \cdot \alpha$$

dar. Diese sollte demnach mit der Molekularrefraktion

$$P_r = \frac{n^2 - 1}{3} \frac{M}{\varrho}$$

übereinstimmen. In dieser Definitionsgleichung für P_r bedeutet n den auf Wellenlänge ∞ extrapolierten Brechungsindex; die Extrapolation wird gewöhnlich mit einer einzigen ultravioletten Eigenfrequenz ausgefuhrt. Da aber oben die ultrarote Dispersion vollständig vernachlässigt ist, müssen wir erwarten, daß zwischen P_0 und P_r Abweichungen auftreten, die bei Dipolmolekülen besonders bemerkbar werden. Wir werden vermuten können, daß der ultrarote Beitrag $P_r - P_0$ zunimmt mit wachsender Molekülgröße im Zusammenhang mit der Größe des Dipolmomentes. Besonders schön werden diese Verhältnisse illustriert bei den von uns untersuchten Äthern. Bei Wasser fällt die durch das Experiment sich ergebende Differenz zwischen P_0 und P_r innerhalb die Meßfehlergrenzen.

Die folgende Tabelle 4 gibt in der zweiten Kolonne die Werte von P_r und in der dritten Kolonne jene von P_0.

Tabelle 4.

Substanz	P_r	P_0
Methyläther	13,68 cm^3	15,97 cm^3
Äthyläther	24,18 cm^3	27,84 cm^3
Propyläther	31,71 cm^3	45,53 cm^3
Methylchlorid	11,7 cm^3	14,6 cm^3
Äthylchlorid	19,2 cm^3	22,2 cm^3

Die Extrapolation auf Wellenlänge ∞ ist bloß für Äthyläthe durchgefuhrt. Beim Methyläther ist der Brechungsindex nur fü eine Wellenlänge bekannt, wodurch eine Extrapolation unmöglicl wird. Die Extrapolation bedeutet aber nur eine geringfugig Änderung von n und ist deshalb fur die hier auftretenden große Differenzen zwischen P_o und P_r ohne Belang. Da momenta die Dichten der Chloride und des Propyläthers noch nicht gena bekannt sind, erubrigt es sich hier von selbst, eine Extrapola tion durchzufuhren. Fur Propylather liegen keine Messunge von n für den Gaszustand vor, hier ist der in der Tabelle gegeben Wert der Molekularrefraktion unter Annahme der Gultigkei der Lorentz-Lorenzschen Beziehung aus einem Wert von für die flüssige Phase berechnet worden. Vielleicht hängt es gerad damit zusammen, daß der Wert von P_r fur Propyläther, im Ver gleich zu den andern Äthern, etwas zu klein erscheint.

Obschon die Werte der Tabelle 4 mit Ausnahme von Äthyl und Methyläther noch kleiner Korrekturen bedurfen, so kann doc einwandfrei gezeigt werden, daß eine Differenz zwischen P_r un P_o wirklich besteht. Diese Differenz, die wir als den ultrarote Beitrag an die Dielektrizitätskonstante bezeichnen können, wir bei den Äthern mit wachsender Alkylgruppe größer, d. h. schein wesentlich von der Größe des Molekuls — im allgemeinen wir auch die Größe des Dipolmomentes dabei eine Rolle spielen — abzuhängen. Selbstverständlich lassen sich die Ultrarotglieder de Chloride erst bei genauer Kenntnis der Dichten miteinander ver gleichen. Die bis heute vorliegenden Resultate erlauben noch kein grundsätzliche Erörterung.

Der ultrarote Beitrag an die Dielektrizitätskonstante ist auc der Grund dafur, daß Messungen der Molekularpolarisation vo Flüssigkeitsgemischen bei einer einzigen Temperatur keine ge nauen Werte der Momente ergeben, sofern nicht der ultrarote An teil irgendwie abgeschätzt werden kann. So hat z. B. William aus seinen Messungen an Flussigkeitsgemischen fur Äthyläthe $\mu = 1{,}22 \quad 10^{-18}$ gefunden, wir fanden $\mu = 1{,}10 \cdot 10^{-18}$. Di Differenz von ca. 10 % beider Werte entspricht dem Verhältni der Differenz $P_o - P_r$ zu P_{total} (bei ungefähr 350°), was hier etw 20 % ausmacht.

VI. Vergleich mit andern Messungen.

Vor kurzem sind zwei Arbeiten erschienen über das Temperaturverhalten der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfen, in denen neben andern auch einige der oben aufgeführten Substanzen untersucht wurden. Alle diese Messungen sind nicht bei konstanter Dichte ausgeführt worden; da aber meistens mit sehr kleinen Dichten gearbeitet wurde, sind keine Abweichungen von Gewicht zu erwarten.

In erster Linie sind die Messungen von Stuart[1]) an Methyl- und Äthyläther zu erwähnen. Die verwendeten Gasdichten sind auf experimentellem Wege bestimmt worden. Es zeigten sich dabei die bereits erwähnten großen Abweichungen von den aus dem Gasgesetz berechneten Dichten (vgl. Abschnitt: Zustandsgleichung).

Da in der Arbeit von Stuart mit sehr kleinen und experimentell gemessenen Dichten gearbeitet wurde, und im weiteren die aus den gemessenen Dielektrizitätskonstanten und zugehörigen Dichten berechneten Werte der Molekularpolarisation streng dem Debyeschen Gesetze gehorchen, sind die aus dem Temperaturverhalten der Molekularpolarisation ermittelten Werte des elektrischen Momentes als sehr genau zu betrachten. Wir müssen deshalb erwarten, daß innerhalb der Meßfehlergrenze die von uns gefundenen Werte mit denen von Stuart übereinstimmen, wenn die angewandten Verfahren wirklich erfolgreich sind.



Stuart findet für Methyläther $\mu = 1,29 \pm 0,03 \cdot 10^{-18}$; für Äthyläther $1,14 \pm 0,03 \cdot 10^{-18}$; wir fanden für Methyläther $\mu = 1,32 \pm 0,02 \cdot 10^{-18}$, für Äthyläther $\mu = 1,10 \pm 0,02 \cdot 10^{-18}$. Die vollständige Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenze bedeutet, daß die ermittelten Werte des elektrischen Momentes beider Substanzen nicht nur genau sind, sondern daß auch die relativ großen Differenzen gegenüber den aus Flüssigkeitsgemischen bestimmten Werten wirklich zu Recht bestehen. Diese vom ultraroten Beitrag an die Dielektrizitätskonstanten herrührenden Differenzen liegen auch in der zu erwartenden Richtung, indem die aus den Flüssigkeitsgemischen sich ergebenden Werte durchwegs etwas größer sind. Wirklich einwandfrei bestimmte Werte sind nur durch

1) H. A. Stuart, Zeitschr. f. Physik 51, 490, 1928.

Messung der Dielektrizitätskonstanten von Gasen und Dämpfe zu erwarten.

Die zweite Arbeit, die hier erwähnt werden muß, ist vo Sircar[1]) und betrifft Messungen der Dielektrizitätskonstante von Methyl- und Äthylchlorid. Sircar gibt fur die beiden Sul stanzen die folgenden Momente:

$$\text{Methylchlorid } \mu = 1{,}69 \cdot 10^{-18};$$
$$\text{Äthylchlorid } \mu = 1{,}98 \cdot 10^{-18}.$$

Während das Moment von Äthylchlorid — vielleicht zı fälligerweise — sehr gut mit unserem in der Tabelle gegebene Werte ubereinstimmt, weichen die Werte fur das Moment vo Methylchlorid betrachtlich, jedenfalls außerhalb der Meßfehle grenze, voneinander ab. Obwohl der von Sircar gefundene We fur Methylchlorid besser mit dem von Raman[2]) aus dem Ker Effekt gefolgerten Wert übereinstimmt, so ist doch anzunehme daß der Wert zu klein ist: einmal sind die einzelnen Messunge bei stark unterschiedlichen Dichten (im Gegensatz zu Stuar ausgefuhrt worden; sodann — vielleicht liegt hierin die Haup fehlerquelle — sind die bei den verschiedenen Temperaturstufe verwendeten Dichten schlechthin durch Anwendung des gewöh lichen Gasgesetzes berechnet worden. Das letztere geschah d durch, daß das gewöhnliche Gasgesetz in die Debyesche Gle chung für die Molekularpolarisation durch Elimination der Dich ϱ eingefuhrt wurde[3]).

1) S. C. Sircar, Indian Journ. of Physics 3, 197, 1928.

2) C. V. Raman u. K. S. Krishnan, Phil. Mag. 3, 714, 1927.

3) Die von P. C. Mahanti, Indian Journ. of Physics 3, 181, 1928 na demselben Verfahren ermittelten Werte des elektrischen Momentes f Äthylbromid u. Methyljodid sind verglichen mit andern Messung ebenfalls zu klein (siehe z. B. für Äthylbromid Smyth and Morga Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 1547, 1928, fur Methyljodid William Zeitschr. f. phys. Chem. A, 138, 75, 1928.)

Die Anwendung der Molekularstrahlmethode zur Untersuchung der Polarität der Moleküle.

Von

I. Estermann, Hamburg.

Mit 6 Figuren im Text und auf einer Tafel.

Unter allen Methoden, die bisher zur Bestimmung der elektrischen Dipolmomente von Molekülen herangezogen worden sind, nimmt die Molekularstrahlmethode eine Sonderstellung ein, denn sie gestattet es, das Verhalten einzelner freier Moleküle im elektrischen Feld direkt zu untersuchen. Sie hat also den großen Vorzug, daß bei ihr die Kraftwirkung des Feldes auf das Dipolmoment eines einzelnen Moleküls als direkt meßbare Größe auftritt und vermeidet damit die Unsicherheiten aller anderen Methoden, die hauptsächlich davon herrühren, daß man bei ihnen die makroskopischen Wirkungen zwischen dem Feld und dem Dielektrikum (Gas, Flüssigkeit) mißt und die Wechselwirkungen der Moleküle untereinander weder ganz ausschalten noch ganz exakt berücksichtigen kann.

Ein weiterer Vorzug der Molekularstrahlmethode besteht darin, daß sie in vielen Fällen benutzt werden kann, in denen die sonst angewendeten Methoden versagen. Die allgemein gebrauchten Methoden zur Bestimmung der Dipolmomente beruhen auf der Messung der Dielektrizitätskonstanten des betreffenden Stoffes in Dampfform oder in verdünnter Lösung in einem dipolfreien Lösungsmittel, meist in Benzol. Bei zahlreichen Stoffen, die sich nicht in derartigen Lösungsmitteln genügend lösen und sich auch nicht in Dampf von genügendem Druck für die Messung der Dielektrizitätskonstanten überführen lassen, ist die Molekularstrahlmethode noch anwendbar, da sie lediglich die Möglichkeit, die Substanz im Hochvakuum zu sublimieren, voraussetzt.

Das Prinzip der Molekularstrahlmethode besteht darin, daß man auf einen „Strahl von Molekülen“ äußere Einflüsse wirken läßt. Ein derartiger Molekularstrahl wird erzeugt, indem man ein

Gas oder einen Dampf durch eine kleine Blende in einen sehr hoc[h]
evakuierten Raum eintreten läßt. Durch eine zweite Blende werde[n]
aus den sich nach allen Richtungen geradlinig mit der thermische[n]
Molekulargeschwindigkeit ausbreitenden Molekülen diejenigen aus
geblendet, die sich in der Richtung der Verbindungslinie der beide[n]
Blenden bewegen. Die Molekularstrahlmethode ist schon vielfac[h]
zur Untersuchung atomarer Probleme, insbesondere zu Unter
suchungen uber die magnetischen Momente von Atomen heran
gezogen worden. Ihre Anwendbarkeit zur Bestimmung von elek
trischen Dipolmomenten ist zuerst von Kallmann und Reiche[1])
dann von Stern[2]) diskutiert worden. Sie beruht darauf, daß auf ei[n]
Molekül, das einen elektrischen Dipol tragt, in einem inhomogene[n]
elektrischen Feld eine ponderomotorische Kraft wirkt. Infolge
dessen wird ein Strahl aus derartigen Molekülen beim Durchgan[g]
durch ein solches Feld abgelenkt. Die Größe dieser Ablenkun[g]
hängt außer von den Versuchsbedingungen (Stärke und Inho
mogenität des Feldes, Strahldimensionen), noch von der Größ[e]
des Dipolmoments, der Geschwindigkeit der Moleküle und de[m]
Winkel zwischen Feldrichtung und Dipolrichtung ab. Im analoge[n]
magnetischen Fall, soweit er bisher untersucht ist, handelte e[s]
sich um einatomige Molekule, die sich infolge der Quanten
bedingungen (Richtungsquantelung) nur in wenigen diskrete[n]
Winkeln zur Feldrichtung einstellen können. Daher wird ei[n]
solcher Atomstrahl in mehrere diskrete Strahlen aufgespalten
Handelt es sich jedoch um mehratomige Dipolmoleküle, s[o]
würde infolge der Warmerotation der Moleküle das Dipolmomen[t]
zunächst verschwinden und erst durch den Einfluß des Felde[s]
auf die Rotation wird ein der Feldstärke proportionales Momen[t]
erzeugt. Die Größe dieses induzierten Moments hängt noch vo[n]
der Rotationsgeschwindigkeit ab, die nach der Quantentheori[e]
auch die Richtungen der Molekülachse im Feld bestimmt. Da be[i]
den großen Trägheitsmomenten und den bisher verwendeten mitt
leren und höheren Temperaturen die Rotationsquantenzahle[n]
schon recht groß sind, sind praktisch alle Rotationsgeschwindig

---

1) H. Kallmann und F. Reiche, Zeitschr. f. Physik 6, 352, 1921.

2) O. Stern, Phys. Zeitschr. 23, 476, 1922; Zeitschr. f. Physik 39 761, 1926.

keiten und auch alle Stellungen im Feld möglich. Man erhält daher auch keine diskrete Aufspaltung, sondern, da Anziehungen und Abstoßungen vorkommen, nur eine beiderseitige Verbreiterung des Strahles, die man mit Hilfe klassischer Ansatze berechnen kann. Die recht komplizierte Rechnung, die hier nicht wiedergegeben werden soll, erfordert zur Berechnung der Dipolmomente aus derartigen Versuchen die Kenntnis der Intensitätsverteilung im abgelenkten Strahl. Bei den bisherigen Versuchen ist es allerdings noch nicht möglich gewesen, die Intensitätsverteilung genau zu messen, daher konnten auch noch keine quantitativen Bestimmungen von elektrischen Momenten vorgenommen werden. Es ist aber zweifellos möglich, die Frage nach der Existenz eines Moments einwandfrei zu entscheiden und die Größenordnung abzuschätzen. Man kann auch, wenn man unter sehr ähnlichen Bedingungen (gleiche Feldstärke und Inhomogenität des Feldes, gleiche Strahldimensionen, sowie möglichst gleiche Geschwindigkeiten der Moleküle) arbeitet, die Verbreiterung des Strahls direkt als Maß für das Dipolmoment auffassen und so die Momente von chemisch sehr ähnlichen Molekülen, z. B. von Isomeren, auf diesem Wege vergleichen.

Bei der Auswertung der Versuche ist noch zu berücksichtigen, daß infolge der Polarisierbarkeit der Moleküle auch ein dipolfreies Molekül im Feld ein Moment erhält. Dieses induzierte Moment steht aber stets, unabhängig von Lage und Rotation des Molekuls, parallel zur Feldrichtung, das Molekül wird also immer angezogen. Infolgedessen hat man auch bei dipolfreien Substanzen eine einseitige Ablenkung des Molekularstrahls zu erwarten und zwar in der Richtung der Inhomogenität des Feldes. Bei Verwendung von Dipolsubstanzen überlagert sich diese einseitige Ablenkung über die von den natürlichen Dipolen herrührende Verbreiterung.

Das Schema der Versuchsanordnung wird durch Fig. 1 angegeben. Im hochevakuierten Gefäß G befindet sich ein Ofen O, in dem die Substanz verdampft wird. Aus dem Ofenspalt Osp strömen die Moleküle nach allen Seiten geradlinig aus. Der Abbildespalt Asp blendet aus diesem Molekülkegel einen Strahl aus, der durch das elektrische Feld FF hindurchgeht und auf dem Auffänger A niedergeschlagen wird. Die ersten Versuche dieser

Art sind von Wrede[1]) mit den binären Salzen KJ, TlJ, NaJ CsCl und RbBr ausgefuhrt worden. Vom Verfasser[2]) wurde die

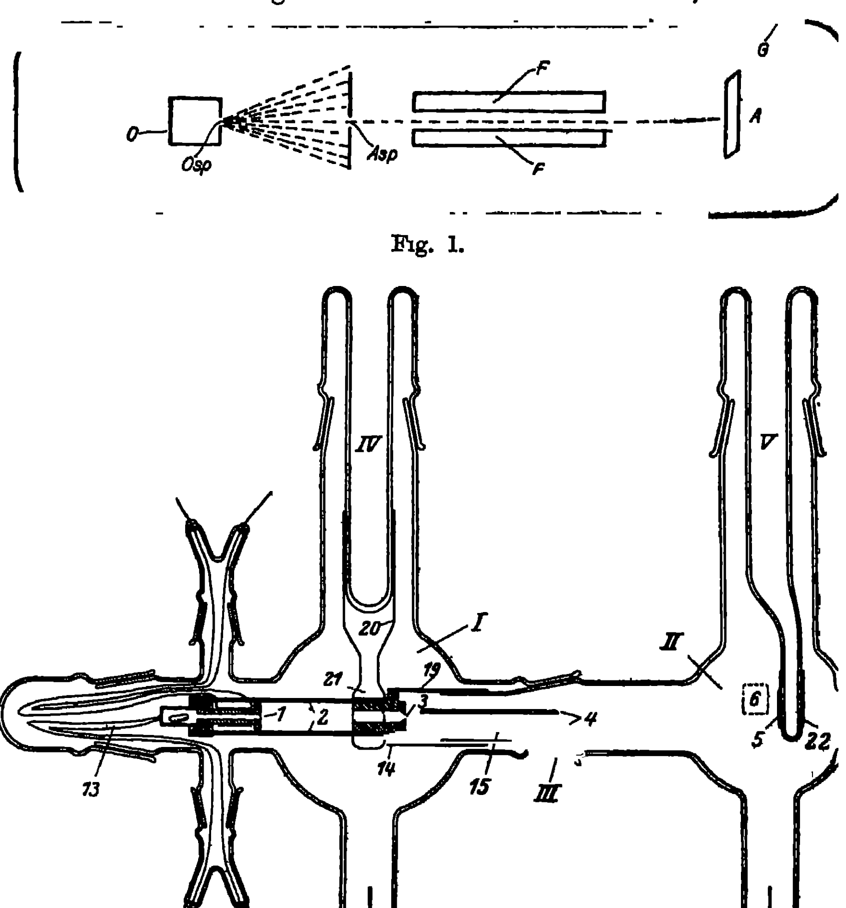


Fig. 1.

Fig. 2. (Aus Zeitschr. f. phys. Chemie, B. 1, 161, 1928.)

Versuchsmethode weiter entwickelt und besonders im Hinblick auf die Untersuchung leicht verdampfender organischer Substanzen aufgebaut. Fig. 2 gibt eine Skizze des von ihm verwendeten Appa-

1) E. Wrede, Zeitschr. f. Physik 44, 261, 1927.
2) I. Estermann, Zeitschr. f. phys. Chemie B, 1, 161, 1928.

rates, in Fig. 3 ist der innere Teil („Metallapparat") genauer gezeichnet. Die Strahlen gehen wieder vom Ofenspalt (1) aus. Durch den starr mit dem Ofen durch zwei Konstantanbänder (2) verbundenen Abbildespalt (3) wird ein schmales Bündel ausgeblendet. Dieses läuft dann durch ein inhomogenes elektrisches Feld, das in dem Kondensator (4), der aus Schneide und Halbzylinder besteht, erzeugt wird und wird schließlich auf den mit flüssiger Luft gekühlten Auffänger (5) niedergeschlagen. Das entstehende Bild wird mit Hilfe des Prismas (6) durch das Fenster (7) von außen mit einem Mikroskop beobachtet. Der Ofen ist so konstruiert, daß der Ofenspalt die höchste Temperatur hat. Das Thermoelement (13) zur Messung der Ofentemperatur ist am Ende der Hülse (11), die

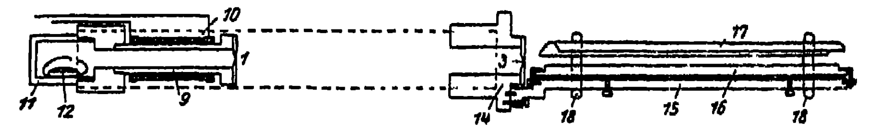


Fig. 3. (Aus Zeitschr. f. phys. Chemie B, 1, 161, 1928.)

die Substanz aufnimmt, angebracht und mißt infolgedessen die für den Dampfdruck maßgebende (niedrigste) Temperatur. Der Abbildespalt sitzt in einem Block aus Phosphorbronze, an den die den Ofen tragenden Konstantanbänder hart angelötet sind. An ihm ist auch der Schneidenträger (15) des Kondensators angeschraubt. Die Schneide (16), eine dreieckige Messingschiene mit einem eingelegten Draht von 0,5 mm Radius, ist mit zwei Schrauben und zwei Winkeln justierbar am Träger befestigt. Der Halbzylinder (17), der die äußere Belegung des Kondensators bildet, ist mit Hilfe von zwei u-förmig gebogenen Glasstäbchen isoliert am Träger befestigt. Der ganze Metallapparat befindet sich in einem aus zwei Teilen bestehenden Glasapparat. Der Ofenraum (I) und der Feldraum (II) sind durch den Schliff (III) verbunden. Auf die Verlängerung des Innenschliffs ist eine Messinghülse (19) aufgesetzt, in die der Metallapparat eingeschraubt wird. Auf diese Weise sind der Ofen- und der Feldraum bis auf ihre Verbindung durch den Abbildespalt vollständig getrennt. Hierdurch wird verhindert, daß Streustrahlung aus dem Ofenraum in den Feldraum gelangt und dort das Vakuum verschlechtert. Der Metallapparat wird durch eine Hülse mit federnder Zange (21),

die auf dem Dewargefäß (IV) sitzt, mit flüssiger Luft gekühlt. Das Auffangegefäß (V) trägt eine Messinghülse (22), in der das aus einer polierten Nickelplatte bestehende Auffangblech befestigt ist. Ofen- und Feldraum werden durch zwei getrennte Diffusionspumpen evakuiert.

Die Versuchsdaten und die Dimensionen des Apparates sind: Ofenspalt $1 \cdot 0{,}01$ mm, Abbildespalt $2 \cdot 0{,}02$ mm, Abstand Ofenspalt-Abbildespalt 6 cm, Länge des Kondensators 6 cm, gesamte Strahlenlänge 20 cm. Der Krümmungsradius der Schneide betrug 0,5 mm, der des Halbzylinders 2,5 mm und der Abstand der Strahlenmitte von der Schneide 0,3 mm. Die angelegte Spannung, die mit einer kleinen Influenzmaschine erzeugt wurde, betrug 21 000 Volt = 70 Els-CGS-Einheiten. Zur Berechnung der Feldstärke wurde die Anordnung als Zylinderkondensator betrachtet, dann ergibt sich für die Feldstärke an der Stelle des Strahles $E = 1{,}63 \cdot 10^{5}$ Volt/cm und für die Inhomogenität $\frac{dE}{dr} = 2 \cdot 10^{6}$ Volt/cm². Die Ofentemperatur lag zwischen 100 und 200° C.

Zur Prüfung der Apparatur wurden zunächst solche Substanzen untersucht, bei denen das Moment bereits aus DK-Messungen an verdünnten Lösungen bekannt war. Die Ergebnisse zeigt Tab. 1.

Tabelle 1.

Substanz	Seitliche Verschiebung in mm	Maximale Breite in mm	aus DK.
Diphenyl	etwa 0,1	< 0,15	0
Diphenylmethan	„ 0,1	< 0,15	$< 0{,}4 \cdot 10^{-1}$
Diphenyläther	„ 0,1	etwa 0,30	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$
Benzophenon	„ 0,15	„ 0,60	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$
Ortho-Aminobenzoesäuremethylester	„ 0,1	„ 0,25	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$
Meta-Ester.	„ 0,1	„ 0,5	$2{,}4 \cdot 10^{-1}$
Para-Ester	„ 0,1	„ 0,7	$3{,}3 \cdot 10^{-1}$

Diphenyl und Diphenylmethan haben also auch nach diesen Versuchen, in Übereinstimmung mit den anderen Untersuchungen kein irgendwie in Betracht kommendes Moment. Bei den anderen

Stoffen sind Momente einwandfrei nachgewiesen, und wenn man sie mit Hilfe der Ablenkungsbilder der Größe nach ordnet, so erhält man dieselbe Reihenfolge, die sich aus den DK-Messungen ergibt. Die näherungsweise Ausrechnung der Momente aus der Breite der Ablenkungsbilder fuhrt zur Größenordnung 10^{-18} CGS, steht also in Übereinstimmung mit den auf anderem Wege erhaltenen Resultaten.

Nach diesen Ergebnissen wurde die Methode benutzt, um eine prinzipiell wichtige Frage aus dem Gebiet der chemischen Konstitutionslehre zu untersuchen. Nach der Theorie von Weißenberg[1]) sollen Substanzen von Typ $C\alpha_4$, also Methanderivate mit vier gleichen Substituenten, nicht nur in Form eines regulären Tetraäthers gebaut sein können, sondern es soll auch solche Molekülformen geben, bei denen das C-Atom in der Spitze, die vier Substituenten an den vier Ecken der Grundfläche einer Pyramide angeordnet sind. Moleküle des ersten Bautyps dürften kein elektrisches Moment besitzen, während die des zweiten Bautyps ein permanentes Dipolmoment zeigen sollen. Als Beispiel für den zweiten Bautyp wird vielfach der Pentaerythrit $C(CH_2OH)_4$ angeführt. Die Untersuchung des Moments nach der DK-Methode ist bei diesem Stoff nicht anwendbar, da er in dielektrisch neutralen Lösungsmitteln nicht löslich ist und sich auch nicht in Dampf von genügender Dichte überführen läßt. Der Molekularstrahlversuch[1]) ergab eindeutig das Vorhandensein eines permanenten Dipolmoments am Pentaerythrit-Molekül. Aus der gefundenen Ablenkung — in Fig. 4 ist rechts ein Strich ohne und links ein Strich mit Feld zu sehen — läßt sich unter Benutzung der in Tab. 1 wiedergegebenen Versuche das Moment zu etwa $2 \cdot 10^{-18}$ CGS schätzen. Von Estermann und Wohlwill[2]) wurden dann noch einige weitere Substanzen von Typ $C\alpha_4$ (Derivate des Pentaerythrits) untersucht, bei denen bereits eine Bestimmung des Moments nach der DK-Methode vorlag. Das Tetrabromid (Fig. 5) zeigt in Übereinstimmung mit den DK-Messungen kein Moment, es ist lediglich eine geringe seitliche Verschiebung des Striches an der Stelle stärkster Inhomogenität, die von der

1) I. Estermann, Zeitschr. f. phys. Ch. **2**, 287, 1929.

2) Noch nicht veröffentlichte Versuche.

Polarisierbarkeit herrührt, zu sehen. Im Gegensatz hierzu zeigt das Tetraazetat (Fig 6) eine sehr starke Verbreiterung, die auf ein beträchtliches Moment schließen läßt, wie es auch die eben genannten Versuche von Ebert[1]) und seinen Mitarbeitern gezeigt haben. Zur Frage, ob in der Tatsache, daß es Moleküle vom Typ $C\alpha_4$ mit Dipolmoment gibt, eine Bestätigung der Weißenbergschen Theorie liegt, d. h. ob in diesen Molekülen das zentrale Kohlenstoffatom pyramidale Symmetrie zeigt, soll hier nicht Stellung genommen werden. Wir möchten aus unseren Ergebnissen nur den Schluß ziehen, daß das Molekul des Pentaerythrit als Ganzes keine zentrale (Tetraeder)-Symmetrie zeigt. Auf die verschiedenen Möglichkeiten zur Erklärung des Dipolmoments derartiger Verbindungen wird in dem im gleichen Band enthaltenen Vortrag von Herrn Ebert eingegangen werden.

Die Molekularstrahlversuche zur Untersuchung von elektrischen Dipolmomenten werden in zwei Richtungen weiter fortgesetzt. Einerseits sollen noch andere Substanzen, bei denen die üblichen Methoden nicht anwendbar sind, die Kenntnis des Dipolmoments aber aus struktur-chemischen Gründen interessant ist, untersucht werden, andererseits wird versucht, eine Methode auszuarbeiten, die es gestattet, die Intensitatsverteilung im abgelenkten Strahl zu messen und damit das eigentliche Ziel, nämlich die quantitative Messung von Dipolmomenten auf diesem Wege zu erreichen.

1) L. Ebert, R. Eisenschitz u. H. v. Hartel, Zeitschr. f. phys. Ch. B, 1, 94, 1928.

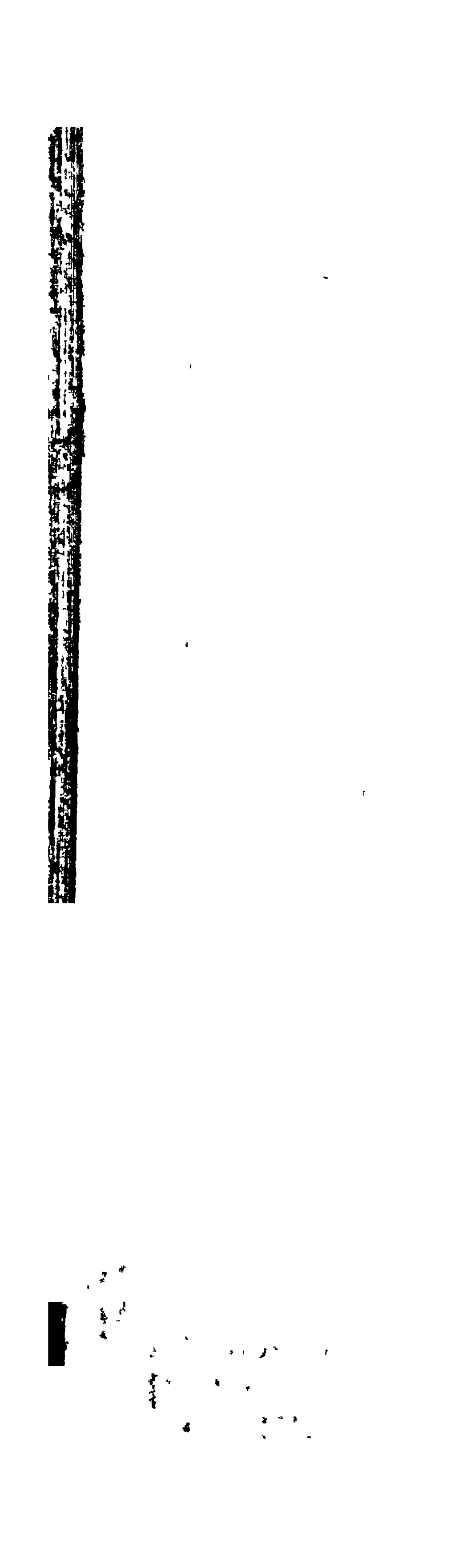


Fig. 4.



Fig. 5.

Fig. 6.



Änderungen der Polarisation polarer Körper mit Konzentration und Temperatur.

Von

J. Errera, Brüssel.

Mit 3 Figuren.

Wie in meinem anderen Vortrage (S. 105) erwähnt wurde, gibt es zwei vorherrschende Typen von Polarisationskurven polarer Körper in dipollosen Lösungsmitteln. Beim ersten Kurventypus nimmt P_2 stets ab mit zunehmendem C_2. Der zweite Typus ist nicht so einfach, er zeigt ein Maximum für P_2, meist bei kleinen Konzentrationen (es sind meistens die niedrigen Alkohole, die solche Kurven zeigen) (s. Abb. 1 und 2 des Vortrages S. 109). Für die Erklärung verweisen wir auf den Artikel von Debye im Handbuch der Radiologie. Kompliziertere P_2-Kurven, z. B. mit mehreren Maxima sollen hier nicht behandelt werden.

Wir werden jetzt bei einer Kurve vom zweiten Typus eingehender beobachten, wie sie sich mit der Temperatur ändert.

Man unterscheidet drei Gebiete: bei sehr kleinen Konzentrationen (C_2 kleiner als 0.1), das Gebiet des Maximums und die Polarisation des reinen Körpers.

Man weiß, daß das Maximum der P_2-Kurve nichts zu tun hat mit dem eventuell vorhandenen Maximum der Gesamtpolarisationskurve.

Stranathan[1]) hat eine ganze Anzahl Messungen für Alkohole im ganz verdünnten Gebiet gemacht (s. Fig. 1 und 2). Wir bemerken gleich, daß für ein und denselben Körper (Methyl-Alkohol) in verschiedenen dipollosen Lösungsmitteln, der Verlauf der P_2-Kurve ganz verschieden ist: einmal ist P_2 größer bei höherer Temperatur und das andere Mal bei niedrigerer Temperatur. Die

1) Phys. Rev. 31, 653, 1928.

Endwerte sind auch verschieden. Bei 10° in Benzol ist der Wert von $P_2 = 67$ und in $CCl_4 = 53$. Wir haben dasselbe fur Äthylalkohol-Lösungen wiedergefunden. In Benzol finden wir dieselben Kurven wie Stranathan, und P_2 hat bei 20° einen Wert von 72. Im Gemisch mit Hexan haben wir den umgekehrten Verlauf der

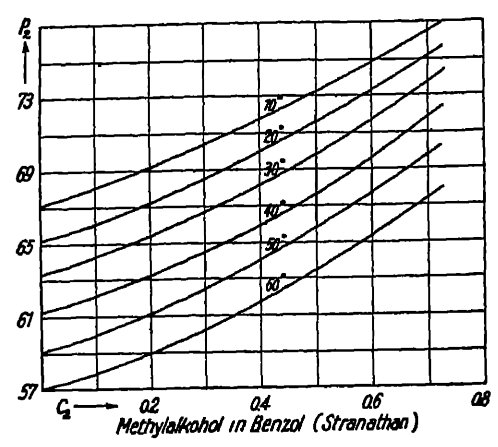


Fig. 1.

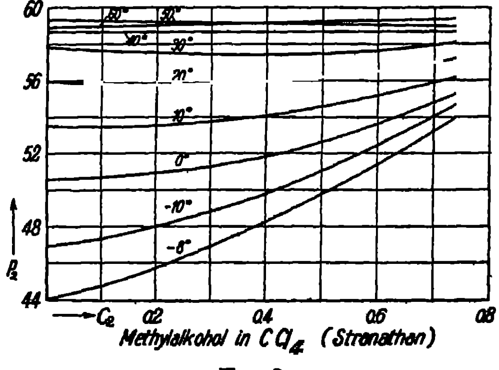


Fig. 2.

P_2-Kurve gefunden. P_2 hat ein Maximum bei niedriger Temperatur. Der P_2-Wert ist auch verschieden, er ist 48.

Die Änderung der Maximumzone mit der Temperatur wurde schon von Lange[1]) studiert. Im Falle des Gemisches Äthylalkohol-

1) Zeitschr. f. Phys. 33, 169, 1925.

Hexan haben wir auch dieses Gebiet gemessen. Abb. 3 zeigt unsere diesbezugliche Messungen, das erste Gebiet und auch das letzte fur das reine P_2 (das nach den Messungen von Isnardi[1]) eingezeichnet ist), sind leicht ersichtlich. Wir bemerken, daß das Maximum mit abnehmender Temperatur zunimmt. Fur P_2 im

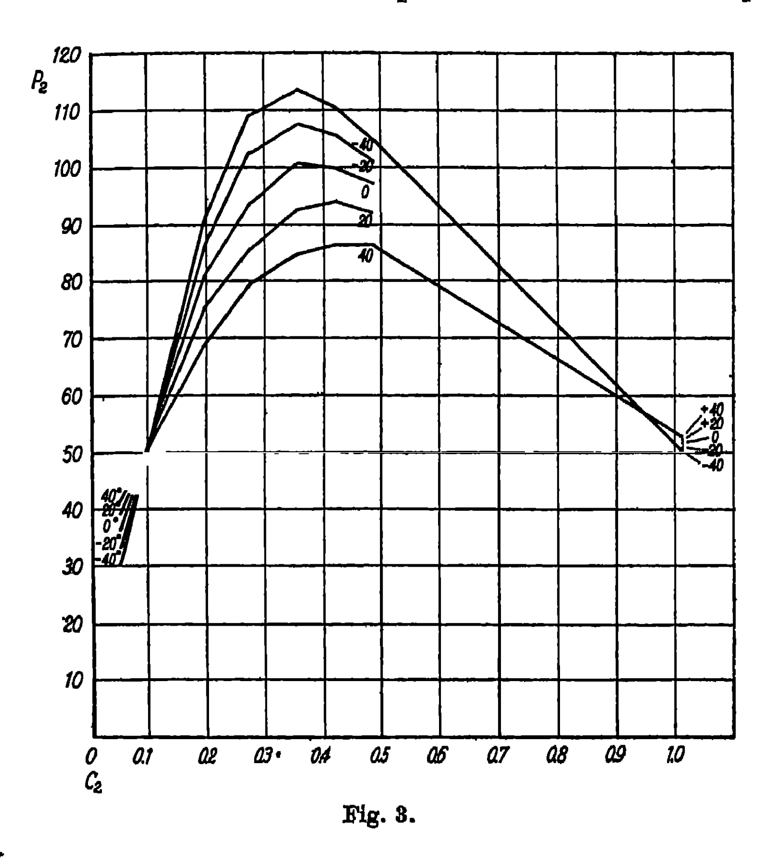


Fig. 3.

reinen Zustande sind die Verhaltnisse umgekehrt: P_2 nimmt mit der Temperatur ab.

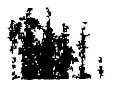
Wie Sie sehen, sind die Verhältnisse ganz kompliziert und nicht leicht zu erklären. Man kann sich überlegen, was nötig wäre, um diese Kurven vom Typus 2 in Kurven vom Typus 1 umzuwandeln.

---

1) Zeitschr. f. Phys. 9, 153, 1922.

Eine Zunahme der D. K. von nur einigen Prozenten würd
dazu genügen (man bedenke, daß D. K. Unterschiede von 1% i
diesem Konzentrationsgebiet einen Unterschied von zehn Ein
heiten in den P_2-Werten mit sich bringen können). Vielleicht wär
es möglich, daß die experimentell gefundene „Abnahme" der D. K
durch Ionen-Effekte verursacht wäre: Ionen-Effekte, wie sie i
den Versuchen von Sack oder Walden in Elektrolytlösungen ode
Ionen-Effekte, wie sie in den Versuchen von van der Pol ode
Gutton in Gasen gemessen worden sind, die die Fortpflanzun
der kurzen elektrischen Wellen in den hohen Atmosphären
schichten zu erklären versuchen[1]).

1) S. fur Literaturangaben: J. Errera, Polarisation diélectrique
Paris 1928.



Dipolmoment und Molekülbau.

Von

I. Estermann, Hamburg.

Die bisher in der Literatur[1]) angegebenen Gesetzmäßigkeiten über den Zusammenhang zwischen dem elektrischen Dipolmoment und dem Bau organischer Moleküle lassen sich in folgende Regeln zusammenfassen:

I. Die Kohlenwasserstoffe haben kein oder nur ein sehr kleines elektrisches Moment.

II. Ersetzt man ein H-Atom des Kohlenwasserstoffs durch ein anderes Atom oder Radikal, so wird ein Moment erzeugt, das für den betreffenden Substituenten charakteristisch ist („Gruppenmoment").

III. Die Momente der Substituenten sind als Vektoren aufzufassen. Wenn mehrere Substituenten im Molekül vorhanden sind, so ist das Moment des Moleküls aus dem der einzelnen Substituenten nach den Regeln der Vektoraddition zu berechnen.

Eine nähere Betrachtung zeigt jedoch, daß insbesondere die Regeln II und III das experimentelle Material nur qualitativ wiedergeben, bei der quantitativen Beschreibung jedoch versagen. Zu Regel II ist zunächst zu bemerken, daß in homologen Reihen das Moment nicht gleich ist, sondern durchaus auch vom Kohlenwasserstoff abhängt, wie Tab. 1 an einigen Beispielen zeigt.

Tabelle 1.

Dipolmomente homologer Reihen.

Substanz	Moment	Substanz	Moment
CH_3Cl	$1{,}86 \cdot 10^{-18}$	H-O-H	$1{,}85 \cdot 10^{-18}$
C_2H_5Cl	$1{,}99 \cdot 10^{-18}$	CH_3-O-CH_3	$1{,}32 \cdot 10^{-18}$
		C_2H_5-O-C_2H_5	$1{,}10 \cdot 10^{-18}$
		C_3H_7-O-C_3H_7	$0{,}85 \cdot 10^{-18}$

1) Vgl. z. B. J. J. Thomson, Phil. Mag (6) 46, 497, 1923, Errera, Journ. d. Phys. (7), 6, 390, 1925, Höjendahl, Phys. Zeitschr. 30, 391, 1929, Smyth u. Morgan, Journ. Amer. Chem. Soc. 49, 1030, 1927, Walden u. Werner, Zeitschr. phys. Ch. B, 2, 10, 1929 u. a.

Die nur qualitative Gültigkeit der Regel II ergibt sich auch aus dem Umstand, daß durch die Einführung desselben Substituenten in einen aromatischen oder in einen aliphatischen Rest (insbesondere bei den Halogenen) verschiedene Momente erzeugt werden. Dies zeigt Tab. 2, die die ungefähren Werte der Gruppenmomente von verschiedenen Substituenten in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen angibt.

Tabelle 2.

Gruppenmomente bei aliphatischer und aromatischer Bindung.

Substituent	Moment · 10^{-18}		Substituent	Moment · 10^{-18}	
	aliph.	arom.		aliph.	arom.
F	—	— 1,4	CHO	2,7	— 2,8
Cl	2,0	— 1,5	NO_2	—	— 3,8
Br	1,9	— 1,5	OCH_3	—	— 1,0
J	1,7	— 1,3	COOH	—	— 0,9
OH	1,7	— 1,7	NH_2	1,3	1,5
CH_3COO	1,7	— 1,8	CH_3	—	0,4
— O —	ca. 1,0	ca. 1,0	CN	3,5	—
			— CO —	2,7	2,5

Die Regel III wird insbesondere auf mehrfach substituierte Benzolderivate angewendet. Nimmt man für die Anordnung der 6 C-Atome des Benzols die Konfiguration eines regelmäßigen Sechsecks an, so ergibt sich für den Winkel zwischen den Richtungen der Substituenten in der ortho-Stellung 60°, in der meta-Stellung 120° und in der para-Stellung 180°. Haben die beiden Substituenten die Gruppenmomente μ_1 und μ_2, so ist das Moment μ des disubstituierten Moleküls in der

$$\text{ortho-Stellung: } \mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_1 \mu_2}$$

$$\text{meta-Stellung: } \mu = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2 - \mu_1 \mu_2}$$

$$\text{para-Stellung: } \mu = \mu_1 - \mu_2.$$

Sind die beiden Substituenten gleich, so vereinfachen sich diese Formeln. Man erhält dann für die

ortho-Stellung: $\mu = \mu_1 \sqrt{3}$
meta-Stellung: $\mu = \mu_1$
para-Stellung: $\mu = 0$.

Um mit der Erfahrung in Übereinstimmung zu bleiben, ist es erforderlich, die Gruppenmomente in der aromatischen Bindung mit Vorzeichen zu versehen, wie dies in Tab. 2 geschehen ist. Man findet nàmlich, daß die Substituenten NH_2 und CH_3 den entgegengesetzten elektrischen Effekt hervorrufen wie die andern genannten Atome oder Radikale. Führt man also eine in dieser Bezeichnungsweise positive und eine negative Gruppe in den Benzolring ein, so ist das Moment in der ortho-Stellung am kleinsten und in der para-Stellung am größten, während bei Substituenten gleichen Vorzeichens die Reihenfolge umgekehrt ist.

Was nun die quantitative Gültigkeit der Regel III betrifft, so zeigt Tab. 3, daß auch hier erhebliche Abweichungen von dieser, zuerst von J. J. Thomson eingeführten Vektortheorie auftreten.

Tabelle 3.
Momente disubstituierter Benzolderivate.

Substanz	μ beob $\cdot 10^{-18}$	μ ber $\cdot 10^{-18}$
C_6H_4Cl	1,6	—
o-$C_6H_4Cl_2$	2,3	2,6
m-$C_6H_4Cl_2$	1,6	1,5
p-$C_6H_4Cl_2$	0	0
C_6H_5Br	1,5	—
o-$C_6H_4Br_2$	1,6	2,6
m-$C_6H_4Br_2$	1,1	1,5
p-$C_6H_4Br_2$	0	0
C_6H_5J	1,3	—
o-$C_6H_4J_2$	1,8	2,3
m-$C_6H_4J_2$	1,0	1,3
$C_6H_5NH_2$	1,6	—
$C_6H_5COOCH_3$	1,8	—
o-$C_6H_4NH_2COOCH_3$	1,0	1,7
m-$C_6H_4NH_2COOCH_3$	2,4	2,9
p-$C_6H_4NH_2COOCH_3$	3,3	3,4

Noch auffälliger sind diese Abweichungen bei einigen para Verbindungen mit zwei gleichen Substituenten, die nach der Vek tortheorie das Moment 0 haben sollten, nach den Messungen jedoch erhebliche Momente besitzen, nämlich beim

Hydrochinondiäthyläther	$\mu = 1{,}7 \cdot 10^{-18}$
Hydrochinondiacetat	$\mu = 2{,}2$,,
Terephthalsäuredimethylester	$\mu = 2{,}2$,,
Terephthalsäurediäthylester	$\mu = 2{,}3$,,

Für die Abweichungen von der Vektortheorie werden verschiedene Gründe angegeben. Schon J. J. Thomson hat darauf aufmerksam gemacht, daß zwischen den Substituenten selbst Kräfte wirken können, die ihre gegenseitige Stellung beeinflussen und daher auch die Winkel zwischen den Gruppenmomenten ändern. Enthält der Substituent einfach gebundenen Sauerstoff, so ist weiter zu beachten, daß die beiden Valenzen des Sauerstoffs, wenn man diese schematische Bezeichnung benutzen will, nicht in einer Geraden liegen. Schon fur das Wassermolekül ist, wie Hund[1]) gezeigt hat, eine dreieckige Struktur anzunehmen. Sie ist dadurch bedingt, daß wegen der starken Polarisierbarkeit des O-Atoms im Vergleich zum H-Atom nicht die gestreckte Form H—O—H des Molekuls stabil ist, sondern die gewinkelte H/O\H. In gleicher Weise ist das Moment der symmetrischen Äther auf diesen „Valenzwinkel" am Sauerstoffatom zurückzuführen. Je größer die aliphatischen Reste der Äther sind, desto größer wird ihre Polarisierbarkeit. Das hat zur Folge, daß das Molekül sich immer mehr der gestreckten Form nähert, und daher nimmt das Dipolmoment mit zunehmender Größe der aliphatischen Reste ab (vgl. Tab. 1). Nach Williams[2]) sind die großen Momente der oben genannten Derivate des Hydrochinons und der Terephthalsäure auch auf diesen Valenzwinkel am Sauerstoffatom zurückzuführen. Für die Hydrochinonderivate wird also von ihm die Struktur

1) F. Hund, Zeitschr. Physik 31, 81, 9124.
2) J. W. Williams, Phys. Zeitschr. 29, 685, 1928.

O—R ——— O—R oder R—O —— O—R

angenommen.

Bei den drei Kresolen und den drei Kresylmethyläthern treten ebenfalls größere Abweichungen von der Vektortheorie auf; sie sind nach Williams ebenfalls auf die ätherartige Struktur dieser Verbindungen, z. B.

O H, CH_3 oder O CH_3, CH_3

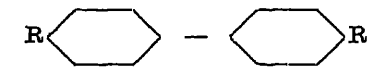
zurückzuführen. Auch die Nitranisole zeigen nach Höjendahl eine sehr bedeutende Abweichung von der Regel III, sie dürfte auf den gleichen Umstand zurückzuführen sein.

Nach meiner Ansicht ist jedoch die hier dargestellte Betrachtungsweise, bei der die Substituenten als feste Dipole und der Kohlenwasserstoffrest als unbeeinflußter Träger angesehen werden, überhaupt nicht zweckmäßig. Ich möchte vielmehr die Substituenten eher als stark deformierte Ionen auffassen, die ihrerseits im Kohlenwasserstoffrest eine Verschiebung der Ladungen hervorrufen und erst zusammen mit diesem „deformierten" Rest einen Dipol bilden. Beim Chlorbenzol z. B. liegt also das Dipolmoment nicht nur im Cl- und dem direkt daran gebundenen C-Atom, sondern im ganzen Molekül, wobei beim Cl ein Überschuß negativer, beim Benzolrest ein Überschuß positiver Ladung vorhanden ist. Sind mehrere Substituenten vorhanden, so überlagern sich die polarisierenden Wirkungen auf den Benzolring, und es ist auch in Fällen, wo die oben genannten Gründe für die Abweichungen von der Vektortheorie nicht vorliegen, durchaus nicht immer erforderlich, daß das resultierende Gesamtmoment sich aus den Momenten der monosubstituierten Verbindungen nach den Regeln der Vektoraddition zusammensetzt. Handelt es sich etwa um Verbindungen mit einem positiven und einem negativen Substituenten, z. B. um eine Aminosäure, so liegt der Schwerpunkt der positiven Ladung in der NH_2-Gruppe, der der negativen Ladung

in der COOH-Gruppe, und fur die Größe der Momente maßgebend ist auch der Abstand dieser beiden Gruppen im Molekul. Das Moment nimmt also in der Reihenfolge ortho—meta—para zu.

Für die Bestimmung der Konfiguration von Benzolderivaten ist also die Regel III nicht immer anwendbar. Insbesondere ist es nicht möglich, mit Hilfe einer Messung des Dipolmoments ohne weiteres anzugeben, ob es sich um eine ortho-, meta- oder para-Verbindung handelt. Es lassen sich mit Hilfe der Dipol-Untersuchungen jedoch einige allgemeine Aussagen über den Bau organischer Molekule machen. Außer dem bereits erwähnten Ergebnis, daß die beiden Valenzen des „Brückensauerstoffs" -O- nicht in einer Geraden liegen (eine ähnliche Winkelung scheint auch beim Stickstoff vorzuliegen) spricht das experimentelle Material der Dipolforschung sehr dafur, daß die 6 C-Atome des Benzolrings in einer Ebene liegen. Als Argument hierfur dient außer den bereits erwähnten Regelmäßigkeiten der Umstand, daß die symmetrischen Verbindungen 1—3—5 Trichlorbenzol und 1—3—5-Trinitrobenzol das Moment O haben.

Auch bei den Diphenylverbindungen sind gewisse Aussagen über die Struktur zu machen. So ist beim pp'-Dichlor-, dibrom- und -dinitrodiphenyl das Moment O, woraus man schließen kann, daß die beiden Ringe des Diphenyls nach einem ebenen Schema



angeordnet sind. Bei einigen anderen pp'-Diphenylderivaten, die sauerstoffhaltige Substituenten besitzen, wurden Momente ähnlicher Größe gefunden wie bei den entsprechenden Hydrochinonderivaten, sie dürften ebenfalls durch den Valenzwinkel am Sauerstoff zu erklären sein. Gewisse Schwierigkeiten ergeben sich beim pp'-Diamidodiphenyl (Benzidin). Das Moment dieser Verbindung wurde zu $\mu = 1{,}3 \cdot 10^{-18}$ gemessen, während bei der entsprechenden Benzolverbindung, dem p-Phenylendiamin das Moment O gefunden wurde. Williams glaubte hieraus den Schluß ziehen zu mussen daß für das Benzidin eine ebene Konfiguration der beiden Ringe nicht in Frage käme, sondern daß man fur diese Verbindung entweder eine gewinkelte oder gefaltete Struktur, in der die beiden Benzolringe in zwei Ebenen übereinanderliegen, anzunehmen

hätte. Auch rein chemische Argumente sollten dafür herangezogen werden können, daß derartige Strukturen bei manchen Diphenylderivaten anzunehmen seien. Nach einer Diskussionsbemerkung von Herrn Huckel sind diese chemischen Argumente jedoch keineswegs beweisend, nach einer anderen Diskussionsbemerkung von Herrn Debye ist auch die Messung des Moments des p-Phenylendiamins wegen der sehr geringen Löslichkeit dieser Verbindung durchaus nicht sehr sicher, so daß die Möglichkeit besteht, daß auch das p-Phenylendiamin ein von 0 verschiedenes Moment hat. Dann ließe sich auch das Moment des Benzidins durch den Valenzwinkel am Stickstoff erklären, und man könnte auch für dieses Molekul mit der Annahme der Anordnung beider Ringe in einer Ebene auskommen.

Bei allen diesen Betrachtungen, bei denen der „Valenzwinkel" eine Rolle spielt, wird angenommen, daß die beiden polaren Substituenten nach derselben Seite aus der Ebene des Ringsystems herausragen. Eine derartige Einstellung wird unter dem Einfluß des Feldes dann erfolgen, wenn die Wechselwirkungsenergie der polaren Gruppen klein ist im Vergleich mit der Energie der Dipole im Feld und eine gewisse Drehbarkeit der Gruppen um die einfache Bindung vorhanden ist. (Vgl. hierzu den Vortrag von Herrn Ebert.)

Auch bei aliphatischen Verbindungen lassen sich gewisse Zusammenhänge zwischen Dipolmoment und Molekülbau auffinden. Zunächst sollen die beiden Methylester der α- und δ-Aminovaleriansäure erwähnt werden. Nach den die Aminobenzoesäuren betreffenden Ausführungen sollte man erwarten, daß bei einer gestreckten Kette das Moment des δ-Esters größer ist als das des α-Esters, während bei einer zu einem Ring zusammengebogenen Kette die Momente etwa gleich groß sein sollten. Gefunden wurde für den

α-Aminovaleriansäuremethylester $\mu = 1{,}6 \cdot 10^{-18}$
δ-Aminovaleriansäuremethylester $\mu = 2{,}7$ „

ein Ergebnis, das sehr für die gestreckte Struktur der Kette spricht.

Ein sehr wichtiges Anwendungsgebiet der Dipole bei der Konstitutionsbestimmung ist die cis-trans-Isomerie an der Doppelbindung. Man kennt z. B. von den Dichloräthylenen $C_2H_2Cl_2$ drei Isomere, denen man die Strukturen a, b, c zuschreibt.

```
Cl—C—Cl        H—C—Cl        H—C—Cl
   ‖              ‖              ‖
H—C—H    ;     H—C—Cl   ;    Cl—C—H
   a            b (cis)        c (trans).
```

Während sich die Konfiguration der Verbindung (a) auf Grund chemischer Reaktionen eindeutig festlegen läßt, ist dies bei den Isomeren (b) und (c) nicht der Fall. Man hat im allgemeinen die Zuordnung auf Grund gewisser Regelmäßigkeiten in verschiedenen physikalischen Konstanten ausgefuhrt, z. B. schreibt man der cis-Verbindung (b) den höheren Siedepunkt, die größere Dichte und den größeren Brechungsexponenten zu. Es lassen sich jedoch keine theoretischen Beziehungen zwischen diesen physikalischen Konstanten und der chemischen Konstitution angeben, daher ist diese Methode zur Konfigurationsbestimmung äußerst zweifelhaft. So ist es auch nicht weiter verwunderlich, daß in manchen Fallen zwei Autoren die Zuordnung in verschiedener Weise vornehmen, so sind z. B bei Walden und Werner[1]) diejenigen Dichloräthylene als cis-Formen bezeichnet, die bei Errera[2]) als trans-Formen angegeben sind und umgekehrt. Die Untersuchung des Dipolmoments ermöglicht jedoch eine eindeutige Konfigurationsbestimmung, denn es ist auf Grund des ganzen bisher bekannten experimentellen Materials als sicher anzunehmen, daß die trans-Verbindungen ein sehr kleines Moment, eventuell sogar 0, die cis-Verbindungen dagegen erheblich größere Momente haben werden, wenigstens wenn keine Sauerstoff- oder Stickstoffbrücken im Molekül vorhanden sind. Errera hat eine Anzahl von Messungen von Dipolmomenten an Dihalogen-Äthylenen ausgeführt (Tab. 4); die von ihm angenommene Konfiguration dürfte nach diesen Ergebnissen im Gegensatz zu der von Walden und Werner angenommenen die richtige sein.

Nur im Falle der Chlorjodathylene möchte ich die hier gegebene Zuordnung nicht fur richtig halten. Errera[3]) ubernimmt sie aus den Untersuchungen von van de Walle und Henne[4]), die die Lage der Atome in diesen beiden Isomeren durch chemische Ar-

---

1) Walden u. Werner, Zeitschr. phys. Ch. 111, 465, 1924.
2) Errera, Phys. Zeitschr. 27, 764, 1926.
3) Errera, Phys. Zeitschr. 29, 689, 1928.
4) Van de Walle u. Henne, Bull. Soc. Chem. Belg. 34, 399, 1925.

Tabelle 4.

Substanz	Formel	Moment · 10^{-18}
cis-Dichloräthylen	H—C—Cl ‖ H—C—Cl	1,9
trans-Dichloräthylen	H—C—Cl ‖ Cl—C—H	0
cis-Dibromäthylen	H—C—Br ‖ H—C—Br	1,4
trans-Dibromäthylen	H—C—Br ‖ Br—C—H	0
cis-Dijodäthylen	H—C—J ‖ H—C—J	0,8
trans-Dijodäthylen	H—C—J ‖ J—C—H	0
cis-Chlorbromäthylen	H—C—Cl ‖ H—C—Br	1,6
trans-Chlorbromäthylen	H—C—Br ‖ Cl—C—H	0
cis-Chlorjodäthylen (?)	H—C—Cl ‖ H—C—J	0,6
trans-Chlorjodäthylen (?)	H—C—Cl ‖ J—C—H	1,3

gumente festgestellt haben. **Errera** zieht nun aus seinen Messungen den Schluß, daß in den Chlorjodäthylenen das Jodatom relativ zum Chlor positiv geladen sein soll, und begründet ihn weiter mit der Existenz einer Additionsverbindung von Chlor und Chlorjodäthylen, der die Struktur

```
H\          /H
   > C = C <
J/          \J  /Cl
                <
                 \Cl
```

zukommen soll. Wie jedoch weiter unten gezeigt werden soll, sind im Falle der cis-trans-Isomerie die Konfigurationsbestimmungen, die sich auf chemische Reaktionen stützen, sehr unsicher, und die Annahme einer positiven Ladung des Jods relativ zum Chlor

scheint mir auch aus einem anderen Grunde nicht richtig zu sein: Betrachtet man die entsprechenden Benzolderivate, so findet man, daß die para-Verbindungen den trans-Verbindungen im allgemeinen analog sind. Nun ist beim Jodbenzol das Moment $\mu = 1{,}3 \cdot 10^{-18}$, beim Brombenzol $\mu = 1{,}5 \cdot 10^{-18}$ und beim para-Bromjodbenzol $\mu = 0{,}5 \cdot 10^{-18}$. Hieraus folgt jedenfalls, daß in der letzten Verbindung das Brom- und Jodatom das gleiche (negative) Vorzeichen der Ladung haben. Da andererseits Brom und Chlor das gleiche Vorzeichen der Ladung haben (auch nach den Untersuchungen von Errera an den Chlorbromäthylenen) und keinerlei Veranlassung für die Annahme besteht, daß das Jodatom im Benzolrest eine andere Ladung hat als im Äthylenrest, so möchte ich der Verbindung mit dem Moment $\mu = 1{,}3 \cdot 10^{-18}$ die cis-Konfiguration, und der mit dem Moment $\mu = 0{,}6 \cdot 10^{-18}$ die trans-Konfiguration zuordnen.

Die Konfigurationsbestimmung bei der cis-trans-Isomerie mit Hilfe der Messung von Dipolmomenten dürfte auch noch in anderen Fällen sehr wichtig sein. So hat z. B. Meisenheimer[1]) gezeigt, daß bei den Oximen des Benzils

$C_6H_5-C(=N-OH)-C(=O)-C_6H_5$ (H–N–OH) oder $C_6H_5-C(=N-OH)-C(=O)-C_6H_5$ (OH–N–H)

eine eindeutige Konfigurationsbestimmung auf chemischem Wege überhaupt nicht möglich ist, da je nach der benutzten Methode bald das eine, bald das andere Isomer als die cis-Form bezeichnet werden müßte. Ob gerade bei diesen Verbindungen eine Entscheidung mit Hilfe von Dipolmessungen möglich sein wird, soll dahingestellt bleiben, es gibt jedoch zahlreiche andere Fälle der cis-trans-Isomerie, bei denen eine Konfigurationsbestimmung auf Grund der Dipoluntersuchungen möglich sein wird. So hat Baeyer[2]) gefunden, daß die hydrierten Terephtalsäuren in zwei Formen

---

1) Vgl. die Diskusion bei J. Meisenheimer u. Mitarbeitern, Liebigs Ann. d. Chemie 468, 202, 1929.

2) A. v. Baeyer, Ges. Werke, Bd. 1, S. 976, Braunschweig 1905.

H COOH
C
H_2C CH_2
H_2C CH_2
C
H COOH
(cis)

und

H COOH
C
H_2C CH_2
H_2C CH_2
C
HOOC H
(trans)

vorkommen, von denen die als „cis“ bezeichnete Form das größere Dipolmoment haben dürfte. In diesem Fall macht allerdings der Valenzwinkel am Sauerstoff der COOH-Gruppe gewisse Schwierigkeiten, eindeutig würde die Zuordnung jedoch bei den entsprechenden Halogenderivaten

H Cl
C
H_2C CH_2
H_2C CH_2
C
H Cl
(cis)

und

Cl H
C
H_2C CH_2
H_2C CH_2
C
H Cl
(trans)

sein. Ein anderes Beispiel für derartige Isomerien bilden die Chinole und ihre Analoga, z. B.

H OH
C
HC CH
HC CH
C
H OH

bei denen ebenfalls eine Konfigurationsbestimmung mit Hilfe von Dipolmomenten möglich sein sollte. Vielleicht liegt eine weitere derartige Möglichkeit bei den Dekalinen vor, von denen Hückel[1]) zwei Isomere

1) W. Hückel, Liebigs Ann. d. Chem. 451, 109, 126.

CH_2 CH_2 / H_2C C H CH_2 / H / H_2C C CH_2 / CH_2 CH_2 und CH_2 CH_2 / H_2C C H CH_2 / H / H_2C C CH_2 / CH_2 CH_2

als cis- und trans-Form festgestellt hat. Da die Kohlenwasserstoffe selbst kein Moment haben, müßte man die mittleren Wasserstoffatome etwa durch Chlor ersetzen, um Unterschiede zwischen der cis- und trans-Form zu finden, und es ist ziemlich unwahrscheinlich, daß diese Substitution unter solchen Bedingungen ausfuhrbar sein wird, unter denen bestimmt keine Konfigurationsänderung erfolgt Aber in jedem Falle dürfte es wichtig sein, bei einer möglichst großen Anzahl von cis-trans-Verbindungen die Konfiguration mit Hilfe von Dipolmessungen eindeutig festzulegen, denn man könnte dann sicher neue empirische Beziehungen zwischen der Konfiguration der Molekule und den physikalischen Eigenschaften der Stoffe auffinden und dann auch in Fällen, wo eine direkte Konfigurationsbestimmung nicht möglich ist, mit wesentlich grosserer Sicherheit auf Grund derartiger Regelmäßigkeiten die Konfiguration angeben als dies heute der Fall ist.

Dipolemoments and Molecular Constitution.

Von

J. Errera and M. L. Sherrill[1]), Brussels.

The dipolemoments of various aliphatic compounds containing one or more polar groups have been determined, but it seemed advisable to study the effect on the moment of the position of the polar group in an aliphatic compound.

In order to have several different positions available a study of some derivatives of heptane was begun. In the normal heptane it is possible to have a single substituent in four different positions in the molecule. The dipole moments of the four alcohols, heptanol-1 (n-heptyl alcohol), heptanol-2 (methyl-n-amyl-alcohol), heptanol-3 (ethyl-n-butyl-alcohol) and heptanol-4 (dipropyl-carbinol) have been measured.

Three of the corresponding chlorides, 2-chloro, 3-chloro and 4-chloro-heptane and the four bromides have been synthesized. Great care was taken in the preparation of these compounds to avoid any shift of position in the chain. Additional compounds are to be studied.

The dipole moment of each of the compounds has been calculated from measurements of the dielectric constant of dilute solutions in a non-polar solvent, benzene, by the well known method shown by Debye[2]).

The resonance method was used and the wave length was 100 meters. The capacity measurements were of a precision of 1 part in 500.

---

1) C. R. B. Fellow, University of Brussels 1928—1929. An acknowledgement of an expression of appreciation for a grant from the Cyrus Mr. Warren Fund of the American Academy of Arts and Sciences which facilitated this work greatly, is hereby made.

2) P. Debye, Handbuch der Radiologie 6, 597, 1925.

It was not possible at this time to measure the refractiv indices in the long waved infra-red and instead of measurin $P_E + P_A$, P_E was determined from the refractive index of th compound obtained by measuring with the He yellow line at 20° The data is tabulated below[1]):

Derivatives of Heptane.

20°	Heptanol-1	Heptanol-2	Heptanol-3	Heptanol-4
d_4	0,8227	0,8167	0,8210	0,8183
ε	12,04	9,21	6,86	6,17
P	110,90	104,30	93,61	89,97
P_E	36,08	36,04	35,97	35,94
$\mu \cdot 10^{18}$	1,7	1,7	1,7	1,7
20°		Chloro-2	Chloro-3	Chloro-4
d_4		0,8672	0,8690	0,8710
ε		6,54	6,69	6,55
P		100,43	101,44	100,12
P_E		39,50	39,47	39,40
$\mu \cdot 10^{18}$		2,0	2,1	2,0
20°	Bromo-1	Bromo-2	Bromo-3	Bromo-4
d_4	1,1384	1,1277	1,1362	1,1351
ε	5,38	6,47	6,93	6,81
P	93,30	102,53	104,65	103,95
P_E	42,32	42,51	42,41	42,38
$\mu \cdot 10^{18}$	1,8	2,1	2,0	2,0

The results show that in the case of the hydroxyl group in straight chain hydrocarbons, such as the heptanols, the dipole moment is independent of the position of the polar group in the chain. It is also to be noted that the association is greatest in the case of 4-heptanol decreasing in order to 1-heptanol which is least associated, for the dipole moment is the same for all four alcohols, and the density practically the same, yet the dielectric

3) P is the total Polarisation: $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{M}{d}$.

constant, which should be the same, varies from $\varepsilon = 6.2$ in 4-heptanol to $\varepsilon = 12.0$ in the case of 1-heptanol.

In the chlorides and bromides it is seen that in the 2-, 3-, 4-positions the dipole moment is practically independent of the position in the chain. In 1-bromo heptane the dipole moment is slightly smaller than for the other bromides. The 1-chloroheptane will be investigated for comparison. The dipole moment is the same for the chloro- and bromo-derivative of the aliphatie compounds as Williams[1]) found for the chloro- and bromo-derivatives of aromatic compounds.

For disubstituted chlorides and bromides of benzene and of ethylene, one of us[2]) has found that the moment of the chloro-derivatives was larger than that of the bromo derivatives. In these aliphatic compounds the dipole moment of the chloro- and bromo-derivatives is greater than for the hydroxyl-derivative which is different from the aromatic compounds, where the dipole moment of the hydroxyl derivative is greater than that of the chloro- and bromo-derivatives.

---

1) J. W. Williams, Journal Am. Chem. Soc. 50, 2350, 1928.
2) J. Errera, Journal de Physique 6, 390, 1925.

Dipolmoment und innere Molekülbewegungen größerer, insbesonders aliphatischer Moleküle[1]).

Von

L. Ebert, Würzburg.

Mit 5 Figuren.

I. Sowohl die Entwicklung der Chemie, besonders der Ster chemie, als auch die Entwicklung der Molekular- und Atomphy haben uns Möglichkeiten verschafft, über den Bau der Moleküle nauere Auskunfte zu erhalten. Dabei muß man sich an folgeı Verschiedenheit beider Disziplinen erinnern die Stereochen entstand aus Erklärung von Isomeriefällen; die Verschiedenł von mehreren, der analytischen Zusammensetzung und der Molek größe nach identischen Molekulen wurde auf die verschied räumliche Anordnung der Atome zurückgeführt: ein Verfahı das offenbar erst bei Molekulen mit mehreren, ja oft recht za reichen Atomen möglich ist und bei dem man nur indirekt aus dem Verhalten von Derivaten — auf die Geometrie des A baues der einfachsten Molekule, als der Stammkörper der D vate, schließen konnte. Die Molekularphysik dagegen mu sich zunächst mit den einfachsten chemischen Stoffen sel befassen und an diesen verhältnismäßig leicht übersehba Systemen ihre Methoden entwickeln und prüfen.

---

1) Verfasser erhielt während der — aus äußeren Gründen verzöge. — Ausarbeitung nachstehender Ausführungen für die Zeitschr f. phy Chemie die Aufforderung zu einem Vortrag im Rahmen der Leipziger ' träge 1929, der am 27 6 29 stattfand. In der endgultigen Fassung konı noch einige seitdem erschienene Arbeiten berücksichtigt werden, für d Zusendung als Korrekturexemplare den Verfassern auch hier der beste D ausgesprochen sei Die wichtigsten Punkte der folgenden Ausfuhrur werden zum Teil in gemeinsamen Veröffentlichungen mit R. Eisenscł noch von anderem Standpunkte aus dargestellt werden.

Für diese einfachsten und in zunehmendem Maße auch für verwickeltere Moleküle steht bereits eine Anzahl verschiedenartiger physikalischer Methoden zur Verfugung, um nur einige hervorragend wichtige zu nennen: im festen Zustand die Röntgenanalyse des Kristallgitters, im Dampfzustande die aus der Anwendung der kinetischen Gastheorie entstandenen Methoden zur Ermittlung der Moleküldimensionen und besonders die Analyse der Molekülspektren, aus denen sowohl die Trägheitsmomente des Molekuls als auch die einzelnen im Molekül möglichen Schwingungen ermittelt werden können und damit auch Angaben über die Natur der zwischen den Atomen wirkenden Kräfte.

Ferner steht auch eine ausgedehnte Methodik zur Verfügung, um die Symmetrie des elektrischen Aufbaues der Moleküle aus rein physikalischen Messungen abzuleiten.

Folgendes Schema gibt hierüber einen Überblick.

Richtung zunehmender Symmetrie des elektrischen Aufbaus:
⟶

	$N_+ \neq N_-$ Ionen	$N_+ = N_-$ Neutralmoleküle		
		$S_+ \neq S_-$ Dipolmoleküle	$S_+ = S_-$ Elektrozentrische Moleküle	
			Anisotrope Mol.	Isotrope Mol.
Bewegungsform des Einzelmoleküls im homogenen Felde	Translation	Polare Einstellung (in die Dipolrichtung)	Apolare Einstellung (in die Achse größter Dielektrizitätskonstante)	—
Experimentell erkennbar an·	Ionenleitung; Überführungserscheinungen	Orientierungspolarisation	Depolarisation von Streulicht	(Alle Befunde negativ)

Erl.: N_+, N_- Zahlen der pos., bzw. neg. Elementarladungen; S_+, S_- Ladungsmittelpunkte der verschiedenartigen Ladungssorten.

Das Bild, welches sich aus der Anwendung aller physikalischen Methoden auf den Bau der einfachsten und im chemischen Sinne stabilen Moleküle ergibt, läßt sich stets in dem allgemeinen Satze zusammenfassen: ein einfaches Molekül gleicht weitgehend einem System materieller Punkte, das eine Gleichgewichtslage besitzt, die als Zustand geringster Energie wohldefiniert ist.

Besitzt diese Gleichgewichtslage ein Dipolmoment, so wollen wir dieses Moment als natürliches Dipolmoment des Moleküls

bezeichnen. Die oft gebrauchte Bezeichnung: „starres" Dipol moment scheint gerade im Hinblick darauf, daß es wirklich „starre' Molekule nur als idealisierten Grenzfall gibt, nicht gluckhch. Ob ein natürliches Moment starr ist, d. h. wenig beeinflußbar durch äußere Umstände, stellt eine schon fruher ausdrücklich bemerkte[1] besondere Fragestellung dar, die offenbar bei Stoffen mit mehreren dipolaren Gruppen von besonderer Bedeutung ist. Energieaufnahme und -abnahme geschieht nach den Grundsätzen der Quantenphysik. Bei einer bestimmten Temperatur sind nach Maßgabe der Härte und Weichheit der Eigenschwingungen, d. h. je nach der Größe der zugehörigen Frequenzen $\nu_1, \ldots \nu_k$ die einzelnen Schwingungen angeregt und nach Maßgabe der Lebensdauer der einzelnen Anregungszustände sind im Zeitmittel in dem untersuchten System normale und verschiedene angeregte Moleküle vorhanden. Bei genügend tiefer Temperatur ist stets ein weit überwiegender Bruchteil der Molekule im Normalzustand.

In der Sprache der klassischen Elektrodynamik und Mechanik (die ja bei langsamen Schwingungen mit der Quantenphysik inhaltlich ubereinstimmt) heißt dies, daß eine Symmetriebestimmung von Molekulen, die an einer statistisch ungeordneten Molekulmenge vorgenommen wird, im allgemeinen die Symmetrie des Normalzustandes des Molekuls liefern muß, solange man sich im Gebiete genugend tiefer Temperaturen bewegt.

Hat dieser Normalzustand ein naturliches Moment μ, dann kann sein Aufbau nur — im Sinne der Symmetrielehre — „polar" sein, d. h. mit einer polaren Achse verträglich. Allerdings sind bisher nur feste Momente mindestens der Ordnung 10^{-19} meßbar. Zahlenmäßig kleinere Polaritäten lassen sich nicht mehr feststellen.

Es ist nun die Frage, in welchen Temperaturbereich man gehen muß, um es bei irgendeinem Stoffe praktisch allein

1) L. Ebert, Zeitschr. f. phys. Ch. 113, S. 17, 1924, „inwieweit sie (d. h. die Dipole) starr sind, darüber könnte die Kenntnis der entsprechenden Radikalpolarisation Auskunft geben". Dieser mit der Existenz jedes Dipols notwendig verknüpfte Anteil P_A oder P_R (l. c. S. 4, Anm. 1) kann sich in diesem Abschnitt, der über Stoffe mit mehreren dipolaren Gruppen handelt, nur auf die gegenseitige Bewegungsmöglichkeiten der einzelnen dipolaren Gruppen beziehen.

mit Molekülen in einem derartigen Ordnungszustand zu tun zu haben. Für ein Molekül kann es natürlich auch mehrere Formen relativer Stabilität geben, und man muß bei verwickelteren Molekülen sogar das Vorhandensein mehrerer solcher Konfigurationen als einen wahrscheinlichen Fall ansehen. Auf Moleküle in genügend tiefem Temperaturgebiet müssen die von Weißenberg[1]) und Reis[2]) entwickelten Anschauungen einer geometrischen Stereochemie ebenso streng angewendet werden, wie auf Moleküle in festen Kristallgittern, da es sich in beiden Fällen um Gebilde handelt, deren innere Bewegungen ausschließlich Schwingungen um Gleichgewichtslagen sind. Tatsächlich beobachtet man oft die elektrische Symmetrie von Molekülen bei Temperaturen, bei denen die Temperaturbewegungen bereits beträchtlich im Vergleich mit den Dimensionen der Moleküle werden. Es erheben sich besonders mit Rücksicht auf Dipolbestimmungen zwei Fragen: a) kann bei großen Amplituden die innere Schwingung Polarisationsbeiträge erzeugen, die man mit Orientierungspolarisation verwechseln kann, b) kann bei hohen Temperaturen die Natur der inneren Molekülbewegungen bewirken, daß ein Molekül mit $\mu = 0$ durch Temperatureinwirkung eine echte Orientierungspolarisation erhalten kann?

Vor ihrer Behandlung soll noch die Frage besprochen werden, ob die anzuwendenden Meßmethoden Störungen oder Schwierigkeiten in der Deutung von Versuchen verursachen können; zwei Punkte kommen hierfür in Frage: a) das notwendigerweise angewandte elektrische Feld, b) die der gewählten Methode eigentümliche Beobachtungszeit.

II. Bei der Kritik jeder Methode zur Symmetriebestimmung an einem Molekül als an einem Gebilde, das innerer Bewegungen fähig ist, muß der Gesichtspunkt geprüft werden, ob die Methode an sich bereits geeignet sein kann, — durch die bei ihrer Anwendung naturgemäß unvermeidliche Einwirkung auf die Moleküle — deren Struktur zu ändern. Als ungünstigster Grenzfall kommt in Frage, daß man nur die Symmetrie von Molekülen beobachten kann, die einem durch die Methode merklich gestörten Zustande entsprechen,

---

1) K. Weißenberg, Ber. d. dtsch. chem. Ges. 59, 1526, 1926.

2) A. Reis, Ber. d. dtsch. chem. Ges. 59, 1543, 1926.

in unserem speziellen Falle: daß das natürliche Moment leicht beeinflußbar und daher praktisch nicht weitgehend starr ist; eine quantitative Eingrenzung dieser Unstarrheit geben wir unten.

Bei der Messung von Dipolmomenten kommt als solch störender Umstand nur der allerdings unvermeidbare in Frage, daß die Molekule hierbei stets einem außeren Felde unterworfen werden. Diese Felder sind bei den üblichen Methoden zur Messung von Dielektrizitätskonstanten verhältnismaßig schwach und durften nur in Ausnahmefallen die Größe von einigen 100 Volt/cm uberschreiten. Bei der Molekularstrahl-Methode werden stärkere Felder angewendet, bis jetzt hat diese Methode stets qualitativ dieselben Ergebnisse wie die anderen ublichen Methoden geliefert Weiter ist bekannt, daß selbst die höchsten zugänglichen Feldstarken nur sehr geringe Wirkungen auf den Zahlenwert von Dielektrizitätskonstanten reiner Flussigkeiten haben.

Die Wirkung eines Feldes kann primär nur darin bestehen, daß der Absolutwert von μ im Felde geändert wird, d. h. daß z. B. ein elektrozentrisches Molekul im Felde ein merkliches induziertes Moment γ erhalt, oder daß ein Molekül mit dem endlichen Moment μ im Felde das Moment $\mu + \gamma$ besitzt. Es kann nun von vorneherein gezeigt werden, daß dieser Vorgang als solcher niemals eine meßbare Orientierungspolarisation P_0 erzeugen kann. Die Felder, welche unterhalb der Durchschlagsspannung chemischer Stoffe liegen, sind nur imstande, induzierte Momente γ hervorzurufen, die immer noch sehr klein sind gegenüber den experimentell nachweisbaren Werten naturlicher Momente μ typischer Dipolmoleküle. Diese Frage hat schon Langevin[1]) gelegentlich der theoretischen Behandlung der elektrischen Doppelbrechung (Kerr-Effekt) geklärt.

Jede Möglichkeit einer innermolekularen Schwingung gibt zunächst Veranlassung zu einem entsprechenden Schwingungsterm von P. Je nach der Natur der überhaupt denkbaren Schwingungsvorgänge wollen wir — anknupfend an frühere Auseinandersetzungen — dreierlei Schwingungsterme unterscheiden.

Elektronenpolarisation . . . P_E,
Atompolarisation . . . P_A,
Radikalpolarisation P_R.

1) P Langevin, Le Radium 9, 249, 1910; Gött. Nachr. 1912, S. 589.

Ob man die gegenseitigen Bewegungen ganzer Radikale, die in P_R wirksam werden, unterteilen will in „Biegungen“ und „Drehungen“ hangt von den Verhältnissen im einzelnen Fall ab; als praktisch bedeutsamer erweist sich die Kennzeichnung solcher Bewegungen je nach dem Grade ihrer Dämpfung.

Die im Mittel im Felde E = 1 e. s. E. = 300 Volt/cm induzierten Momente γ_E, γ_A, γ_R betragen (in verdünnten Gasen und Lösungen):

$$\gamma_E = \frac{3}{4\pi}\ \frac{1}{N}\ P_E = 4{,}15\ \ 10^{-25} \cdot P_E;\ \text{entsprechend:}$$

$$\gamma_A = 4{,}15\ \ 10^{-25} \cdot P_A;\ \gamma_R = 4{,}15\ \ 10^{-25}\ \ P_R.$$

Experimentell zugänglich ist stets: $P - P_E$, was bei elektrozentrischen Molekulen genau der Summe. $P_A + P_R$ entspricht. Für diese Differenz $P - P_E$ kann man nach unserer jetzigen Kenntnis — wenn man z. B. ungünstigenfalls alle jemals beobachteten Differenzen $P - P_E$ als durch große $P_A + P_R$ verursacht ansehen wollte — als Höchstwert 1000 annehmen. Meist ist $P - P_E$ sehr viel kleiner, oft beträgt es nur einige Einheiten[1]). Man kann also sicher eingrenzen: $\gamma_A + \gamma_R < 4 \cdot 10^{-22}$; meist gilt.

$$\gamma_A + \gamma_R < 10^{-24}.$$

Man sieht hieraus, wie klein diese induzierten Momente γ sind, gegenüber den natürlichen Momenten μ typischer Dipolmolekule von der Größenordnung $> 10^{-19}$. Aus den Werten γ_A und γ_R läßt sich abschätzen, wie groß im absoluten Maße die gegenseitige Verschiebung von Molekülteilen durch ein gegebenes äußeres Feld sein wird, sowohl die Dehnung eines einfachen Dipols, wie z. B. des HCl-Moleküls, als auch die Biegung oder Drillung von größeren Molekülteilen, welche einzelne dipolare Gruppen enthalten können. Die Veränderungen in den Abständen bzw. Winkeln von polaren Gruppen sind auch bei den höchsten zugänglichen Spannungen — etwa 300000 Volt/cm = 1000 e. s. E. — noch klein gegenüber den Dimensionen der Moleküle. Allerdings beträgt auch in diesen extremen Fällen die in ein Molekül gesteckte elektrische

1) Über die Größe P_A siehe speziell folgende Literatur:
L. Ebert, Zeitschr. f. phys. Ch. 113, 5ff., 1924; 114, 431f., 1925.
J. Errera, Polarisation diélectrique. Paris 1928, S. 104.
C. P. Smyth, Journ. Am. Chem. Soc. 51, 2051, 1929.

Energie erst einen kleinen Bruchteil der mittleren kinetischen Energie pro Freiheitsgrad bei $T = 300$; um so mehr gilt dies gegenüber der gesamten thermischen Energie des Moleküls. Die etwa bei Zimmertemperatur vorkommenden Amplituden von Radikalschwingungen erreichen unter vertretbaren Annahmen schon die Größenordnung 10^{-9} cm. So folgt für die Werte $P_A + P_R$ die Existenz einer natürlichen Höchstgrenze: zu hohe Werte $P_A + P_R$ wären gleichbedeutend mit thermischen Amplituden, die schon bei tiefen Temperaturen über die durch die Stabilität der Moleküle gegebenen Grenzen hinausgehen würden und somit einen raschen thermischen Zerfall zur Folge haben müßten. —

Jedem Schwingungsterm P_E, P_A, P_R muß, insofern das betreffende Molekül in bezug auf die zugehörige Schwingung anisotrop polarisierbar ist, ein entsprechender Orientierungsterm — „induzierte Orientierungspolarisation" — zugeordnet werden. Die Moleküle suchen sich mit der Achse ihrer größten Polarisierbarkeit in die Richtung des äußeren Feldes einzustellen. Der absolute Betrag dieser Beiträge zu P_0 kann selbst in den günstigsten Fällen praktisch nicht bemerkbar werden, was an einem Beispiel erläutert sei. Für eine so stark anisotrope Schwingung, daß gegenüber dem Wert γ_1 in der „weichsten" Molekülrichtung die beiden andern Werte γ_2 und γ_3 verschwinden, erhält man für einen Stoff, verdünnt gelöst in Benzol, aus den Formeln von Langevin (l. c.) den Ausdruck: $(P_0)_{\text{induz}} = 0{,}65 \quad 10^{-25} \quad P^2 \cdot E^2$; selbst für die denkbaren Maximalwerte $P = 1000$ und $E = 1000$ wird $(P_0)_{\text{induz.}}$ erst von der Größe 10^{-12}, also verschwindend klein.

Von allen Orientierungspolarisationen liefert also eindeutig nur diejenige natürlicher Dipole einen meßbaren Effekt, allerdings erst dann, wenn μ die Größenordnung 10^{-19} überschreitet. Für den Nachweis von natürlichen Momenten $\mu < 10^{-19}$, die also noch mehrere Größenordnungen über den üblicherweise induzierten Momenten liegen, besitzen wir heute keine geeignete experimentelle Nachweismethode. —

Eine sekundäre Wirkung des äußeren Feldes kann darin bestehen, daß wegen des induzierten Momentes γ gewisse Schwingungsbewegungen im Molekül unsymmetrisch anharmonisch werden können, die im ungestörten Molekül symmetrisch sind. Hierbei nennen wir symmetrische anharmonische Schwingungen

solche, wo die Energie Φ eine gerade Funktion der Elongation x ist: $\Phi = \frac{a}{2}x^2 + \frac{c}{4}x^4 + \cdots$. Die Energie unsymmetrischer Schwingungen enthält auch ungerade Glieder in x. Nur bei diesen unsymmetrischen Schwingungen verlagert sich der Schwingungsmittelpunkt bei Änderung der Amplitude, abgesehen von der Änderung der Schwingungsfrequenz, die bei allen anharmonischen Schwingungen, auch im symmetrischen Falle, vorhanden ist.

Ein spezielles Beispiel für diesen Effekt haben neuestens G. Jung und A. Schleede behandelt[1]). Hierbei handelt es sich nicht um eine Erzeugung von Orientierungspolarisation, sondern um das Vorhandensein eines temperaturabhängigen Korrekturgliedes in einem Schwingungsterm. Dieses Glied kann grundsätzlich sowohl positiv als negativ sein (s. w. u.), sein absoluter Betrag wächst in erster Annäherung linear mit der absoluten Temperatur.

Es ist wichtig sich daran zu erinnern, daß es sich hier um einen Schwingungsterm handelt, d. h. in allen Fällen um größenordnungsmäßig kleine (weil eben induzierte) Momente, die nach dem oben Gesagten niemals einen meßbaren Beitrag P_0 liefern können. Es kann in mehrfacher Weise abgegrenzt werden, ob ein beträchtlicher Teil von P auf derartige Schwingungsterme zurückgeht, bzw. ob sich eine beobachtete Temperaturabhängigkeit von P auf ein temperaturabhängiges Korrekturglied von $P_A + P_R$ zurückführen läßt. Wir gliedern nach den üblichen Methoden der Dipolabschätzungen.

Alle Methoden, welche nur die Differenz $P - P_E$ bei einer Temperatur liefern, können offenbar zu der behandelten Frage nur mit Hilfe neuer unabhängiger Kenntnisse beitragen. Beobachtet man z. B. noch P_{fest}[2]), so gibt die Differenz: $P_{fest} - P_E$ die Summe aller Schwingungsterme $P_A + P_R$ für den festen Körper. Außer den Termen der innermolekularen Schwingungen sind in dieser Differenz auch die Terme der zwischenmolekularen Schwingungen enthalten, deren Frequenz z. B. nach Lindemann

1) G. Jung u. A. Schleede, Zeitschr. f. phys. Ch. B. 4, 207, 1929.

2) P_{fest} kann bekanntlich nur dann als $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}$ berechnet werden, wenn der Stoff in nicht allzu anisotropen Kristallen kristallisiert.

mit dem Schmelzpunkt verknupft ist[1]). Bis jetzt fand man bei allen Stoffen, wo überhaupt $P - P_E$ groß ist, daß auch die Differenz: $P - P_{fest}$ groß ist, d h. die Summe $(P_A + P_R)_{fest}$ verhältnismäßig klein. Will man nun die ganze Differenz $P - P_E$ im gelösten Zustand, die bekanntlich mit dem Werte fur den Dampf meistens um so besser übereinstimmt, je zuverlässiger die Messungen sind, als Summe von Schwingungstermen $P_A + P_R$ auffassen, so ist man zu der Annahme gezwungen, daß fur die zugehörigen Schwingungen im Molekul des festen Körpers die Frequenzen bedeutend größer sind als fur das Molekul in den amorphen Zustanden. Bei gleichen bewegten Massen gilt ja genahert die Beziehung: $P \sim \frac{1}{\nu^2}$. Die bisherigen Kenntnisse über innermolekulare Schwingungsfrequenzen, die allerdings im Gebiete des langwelligen Ultrarot noch ganz spärlich sind, sprechen eher fur eine ziemlich geringe Abhängigkeit innermolekularer Frequenzen vom Aggregatzustand. In diesem Sinne liefert die Kenntnis von P_{fest} einen Beitrag zur Diskussion der Natur der Differenz $P - P_E$. Um das spezielle Beispiel der Stoffgruppe $C\alpha_4$ noch zu erwähnen, so sind dort bei den Molekulen mit großen Differenzen $P - P_E$ auch die Differenzen $P - P_{fest}$ groß. —

Die Untersuchung von P in Abhängigkeit von der Temperatur eröffnet grundsätzlich bessere Aussichten fur eine Trennung der Schwingungsterme von echter Orientierungspolarisation, solange man die temperaturabhangigen Korrektionsglieder von P_E, P_A, P_R vernachlässigen kann. Als weitere Störung[2]) kann allerdings noch die Entkoppelung entfernterer Molekülteile hinzukommen, deren Grad mit wachsender Temperatur zunehmen wird Solange der Temperaturverlauf von P nur geringe Abweichungen von dem einfachsten:

$$P = A + \frac{B}{T} \tag{1}$$

1) D. H. Andrews, Leiden Comm. Suppl. 56, 1926 nimmt auch Drehungsschwingungen größerer Moleküle im festen Gitter an bei der Deutung der spezifischen Wärmen (s. hierzu auch E. Schrödinger, Handb d. Phys. X, S. 314, Anm. 2).

2) Wir betrachten hier nicht die Störungen der Assoziation, die grundsätzlich immer durch Wahl genügend geringer Konzentration umgangen werden können.

zeigt, wird wohl meistens eine bestimmte Deutung als einfachste und nächstliegende wahrscheinlich gemacht werden können. Bei größeren Abweichungen bleibt die Wahl zwischen den verschiedenen Möglichkeiten offen. Zu den bereits erwähnten kommt noch die Möglichkeit, daß in einem bestimmten Temperaturgebiet zwischen mehreren Konfigurationen eines komplizierten Molekuls ein temperaturveränderliches Gleichgewicht bestehen kann. Jede dieser Konfigurationen kann ihr eigenes elektrisches Moment μ besitzen. Solche Annahmen sind zur Deutung des Polymorphismus schon früher von Tammann[1]) und neuerdings z. B. auch herangezogen worden, um die Rotationsdispersion optisch aktiver Stoffe zu deuten[2]). Gerade wegen aller dieser möglichen Komplikationen gewinnt die Beobachtung von P als Funktion der Temperatur bei verwickelteren Molekulen an Bedeutung, um wenigstens die Größe der Abweichung vom normalen Verlauf in jedem einzelnen Falle kennen zu lernen, wenn auch eine bestimmte Deutung oft nur mit Hilfe unabhängiger anderer Methoden zu erzielen sein wird. —

Eine dringend notwendige Erweiterung der Methodik zur Sonderung von Schwingungs- und Orientierungstermen stellt die weitere Erforschung der Dispersionskurven größerer Molekule im Gebiete zwischen $\lambda = 10\,\mu$ und $\lambda = 100$ cm dar[3]).

Bei allen diesen Methoden bleibt ein grundsätzlicher Mangel bestehen; man bekommt nur Größen in die Hand, die als solche von gleicher Art sind (lauter positive Beiträge zu P) und man erreicht erst durch die Untersuchung ihrer näheren Eigenschaften — für jeden Term z. B. der Temperaturabhängigkeit oder der zugehörigen Dispersionskurve — eine Trennung in die wesensverschiedenen zwei Arten von Termen.

---

1) S. G. Tammann, Aggregatzustände. Leipzig 1922, S. 140ff Vgl. auch die wichtigen Arbeiten von K. Schaum, Ann. d. Ch. **462**, 194, 1928; dort ältere Literatur.

2) S. z. B. R. Lucas, C. R. **182**, 378, 1926; L. Longchambon, C. R. **182**, 769, 1926.

3) S. Zeitschr. f. phys. Ch. **118**, 8, 1924; B, **1**, 112, 1928. — Ich möchte die Gelegenheit wahrnehmen, hier mit tiefem Bedauern festzustellen, daß die zu diesem Zwecke mit G. Laski vereinbarte Zusammenarbeit durch den Tod dieser vortrefflichen Forscherin unmöglich geworden ist. Erfreulicherweise kündigt Errera (Physik. Zeitschr. **29**, 690, 1928) entsprechende Messungen an.

In dieser Beziehung zeigt die Molekularstrahlmethode[1]) einen bedeutenden Vorzug. Alle induzierten Momente, welcher Natur sie auch sein mögen, verursachen in dem angewendeten inhomogenen Felde eine Ablenkung des Molekulstrahls in einer Richtung; ein induziertes Moment steht ja immer „richtig", das Molekul rotiert um die Richtung dieses induzierten Moments. Das Vorhandensein eines naturlichen Dipolmomentes von mindestens der Größe einiger Einheiten der Ordnung 10^{-19} bewirkt jedoch einen meßbar großen, qualitativ anderen Effekt: eine Verbreiterung des Strahles nach beiden Seiten

Die Anwendung dieser Methode ist daher heute das beste Mittel um bei bestimmten Molekulen zu prüfen, ob man von der Differenz $P - P_E$, bzw. $P - P_{fest}$ einen größeren Teil einer echten Orientierungspolarisation mit einem Momente etwa $\mu > n \cdot 10^{-19}$ zuschreiben darf oder ob die Differenz wahrscheinlicherweise allein auf Beiträge $P_A + P_R$ zurückgeht, deren Temperaturabhängigkeit in einem kleineren Bereiche sich in einem ungunstigen Falle nicht sehr charakteristisch von derjenigen eines Beitrages P_0 zu unterscheiden braucht.

Diese Verhaltnisse bestimmten uns seinerzeit, Herrn Estermann zu bitten, mehrere geeignete Stoffe des Typus $C\alpha_4$ im Molekularstrahl zu untersuchen. Die sehr deutlichen Ergebnisse dieser Versuche haben unsere Deutung der bei niedrigeren Temperaturen gewonnenen Differenzen $(P - P_E)_{gel}$ bzw. $P - P_{fest}$ als echte Beiträge P_0 bestätigt. Alle diejenigen Stoffe, bei welchen wir erhebliche Differenzen fanden, zeigen im Molekularstrahl einen entsprechend großen echten Beitrag P_0. Besonders wichtig ist der Befund, daß das bei niedriger Temperatur dipolfreie $C(CH_2Br)_4$ auch bei den wesentlich höheren Temperaturen des Molekularstrahls dipolfrei bleibt[2]).

Zusammenfassend ist zu sagen: die Wirkung eines außeren Feldes, d. h. die Induktion von Momenten in Molekülen — ob sie

1) S. I. Estermann, Zeitschr. f. phys Ch. B, 1, 161, 1928 sowie den Beitrag Estermanns zu diesem Buche.

2) Da eine ausfuhrliche Veröffentlichung dieser Versuche noch nicht erfolgt ist, sei erwähnt, daß im Molekularstrahl eindeutig als Dipole erwiesen sind: $C(CH_2OH)_4$, $C(CH_2O_2C \cdot CH_3)_4$, $C(COOCH_3)_4$; dagegen ist $C(CH_2Br)_4$ dipolfrei.

nun auf P_E, P_A oder P_R beruht — kann direkt niemals einen meßbaren Beitrag P_0 erzeugen; ein indirekter Effekt — die Unsymmetrisierung anharmonischer Schwingungen — kann zwar grundsätzlich meßbar groß werden (s. a. w. u.), kann aber gerade bei den untersuchten Dipolmolekülen $C\alpha_4$ auf Grund der Untersuchungen mit der Molekularstrahlmethode höchstens zur Erklärung eines geringen Teiles der beobachteten Differenzen $P - P_E$ bzw. $P - P_{fest}$ herangezogen werden. —

III. Außer dem angewendeten äußeren Felde ist jeder Methode zur Beobachtung der molekularen Symmetrie eine bestimmte charakteristische Beobachtungszeit eigentümlich; als solche sei die mittlere Zeit definiert, während welcher ein Molekül sich in einem äußeren Felde gleichen Sinnes aufhalten kann. Diese Zeit Θ kann begrenzt sein: a) durch die Wechselperiode des äußeren Feldes, b) durch die Eigenrotation der Moleküle.

a) Sieht man zunächst von der Eigenrotation der Moleküle ab z. B. in zähen Flüssigkeiten, so ist Θ gleich der Halbperiode des zur D. K. Messung angelegten äußeren Wechselfeldes. Allgemein gilt der Satz: für alle innermolekularen periodischen Bewegungen, deren Periode $\tau_{per.} \ll \Theta$ ist, registriert die Methode ausschließlich die induzierten Momente der betreffenden Gleichgewichtslage (die von dem äußeren Feld und der Temperatur grundsätzlich abhängig sein kann). Durch Abschätzungen, die den oben gegebenen Betrachtungen über den Zusammenhang von Maximalwert der Terme $P_A + P_R$ und der thermischen Stabilität eines Moleküls analog sind, läßt sich zeigen, daß im allgemeinen für innermolekulare periodische Vorgänge auch größerer Molekülteile gegeneinander Frequenzen niedriger als $0{,}5 \cdot 10^{12}$ (d. h. Wellenlängen über 600 μ) nur ausnahmsweise zu erwarten sind[1]). Arbeitet man mit

1) Ob die mit schwach gedämpften Wellen von Colley, Obolensky, Romanoff, Potapenko u. a. beobachteten Dispersionsstreifen (Handb. d. Phys. XV, S. 514ff., Berlin 1927) im Gebiete einiger Dezimeter Wellenlänge inneren Molekülschwingungen entsprechen, könnte der Vergleich der Dampfspektren mit denen der Flüssigkeiten lehren. Die kinetische Theorie der Flüssigkeiten zeigt bekanntlich neuerdings die entschiedene Tendenz, sich in vieler Hinsicht enger an die Theorie der Kristallgitter anzulehnen; eine zusammenfassende Betrachtung über einige der wichtigsten Arbeiten findet man bei K. Jellinek, Lehrb. d. phys. Ch. I. Bd., Stuttgart 1928, S. 824ff. insbes. S. 828 u. 831.

Wellenlängen größer als 1 m, so wird man also im allgemeine die Unsymmetrie einzelner thermischer Schwingungsphasen nich registrieren.

Für die aperiodischen Bewegungen — seien sie inner molekular oder auch Einstellungsvorgänge des ganzen Moleküls — sind die bezüglichen Relaxationszeiten $\tau^{i}_{\text{aper.}}$ bzw. $\tau^{\text{Mol}}_{\text{aper}}$ kenn zeichnend. Nach Debye[1]) ist im allgemeinen zu erwarten $\tau^{i}_{\text{per}} < \tau^{\text{Mol}}_{\text{aper}}$, da $\tau^{\text{Mol}}_{\text{aper}}$ etwa von der Ordnung 10^{-10} sec ist Doch bleibt auch für den vielleicht ausnahmsweise vorkommende Fall: $\tau^{i}_{\text{per.}} > \tau^{\text{Mol}}_{\text{aper}}$ die allgemeine Aussage gültig, daß nur da Moment der Gleichgewichtslage zur Beobachtung kommt, solang nur $\Theta > \tau_{\text{per}}$ bleibt. Das Molekül führt dann während der Zeit Θ viele Kippschwingungen der Frequenz $\frac{c}{\tau_{\text{per}}}$ aus; es wird während der einen Phase seiner periodischen Schwingung nach der einen Seite eingestellt werden, dann aber von selbst zurückschwinge — und deshalb auch zurückorientiert werden — müssen und derar in der großen Periode Θ ebenso viele positive wie negative Bei träge zu P liefern. Sehr langsame periodische Schwingungen inner halb des Moleküls führen noch zu folgender Konsequenz: jede Schwingungsbeitrag erzeugt in der Dispersionskurve einen etwa durch Kurve I in Fig. 1 dargestellten Verlauf nahe bei $\nu_{\text{per}} = \frac{c}{\tau_{\text{per.}}}$ die aperiodische Einstellung des ganzen Moleküls, aber einen durch Kurve II dargestellten Verlauf nahe bei $\nu_{\text{aper.}} = \frac{c}{\tau_{\text{aper.}}}$. Glaubt

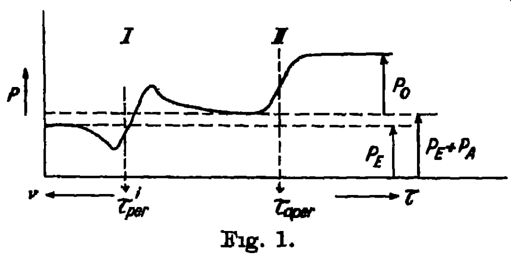


Fig. 1.

man also Grund zur Annahme zu haben (etwa wegen der unvermuteten Unsymmetrie eines bestimmten Moleküls), man registriere

1) P. Debye, Ber. d. D. Phys. Ges. 15, 777, 1913; Polare Molekeln, Leipzig 1929, S. 88ff.

nicht das natürliche Moment, sondern die Momente der einzelnen — offenbar sehr unsymmetrischen — Schwingungsphasen langsamer innerer Schwingungen, dann muß man bei allmählichem Übergang zu immer längeren Wellen notwendig ein Gebiet wie Kurve I durchschreiten, d. h. man muß noch eine merkliche Dispersion beobachten. In der Erfahrung sind für Flüssigkeiten und Gase Dispersionskurven der Form I bei längeren Wellen als einigen Dezimetern nicht bekannt. Auch sehr langsame Schwingungen können also durch Wahl eines genügend großen Θ erkannt werden.

Von diesem Gesichtspunkte aus sollen noch speziell die Versuche besprochen werden, Rotationsmöglichkeiten ganzer Molekülteile gegeneinander für die Erklärung von solchen Dipolmomenten heranzuziehen, welche nicht der Gleichgewichtslage bei tiefer Temperatur entsprechen. Hier spielt die Dämpfung der Bewegungen eine sehr wichtige Rolle. In kleineren Molekülen wird man hierüber von vorneherein kaum eine Annahme riskieren können. Spielt sich die Bewegung einer kleineren Gruppe hauptsächlich so ab, daß sie nahezu im Bereiche des Moleküls bleibt, so wird man sie noch am ehesten schwingungsähnlich auffassen dürfen. Die Bewegungen weiter entfernter Teile großer Moleküle werden aber z. B. in Lösung hauptsächlich Bewegungen relativ zu den Molekülen des Lösungsmittels sein, und daher wird in zähen Flussigkeiten eine Bewegung besonders von exponierten Molekulteilen gegeneinander stark gedämpft sein können, — ähnlich wie die Drehbewegungen ganzer Moleküle — und daher aperiodisch sein. Handelt es sich um gegeneinander bewegliche Dipolgruppen, so kann im Grenzfall ganz geringer gegenseitiger Einwirkung die einzelne Dipolgruppe eines Moleküls sich daher nahezu wie ein unabhängiger Einzeldipol verhalten. Dieser Grenzfall muß spater noch genauer besprochen werden. Man übersieht aber schon hier, daß in Molekülen, wo die einzelnen Dipole einander *sehr nahe* sind, wie etwa in den Dipolmolekülen $C\alpha_4$ (also etwa $C(CH_2OH)_4$), die einzelne Gruppe sich verhalten muß, wie sich allgemein ein Dipol in *sehr dipolreicher* Umgebung verhält. Es wird ein verhältnismäßig *starkes* und unter Umständen *stark anisotropes*[1])

---

1) Die Bedeutung dieser Anisotropie bedarf noch genauerer quantitativer Diskussion. Vgl. L. Ebert u. R. Eisenschitz, Zeitschr. f. phys. Ch. 1929.

Molekularfeld zu berucksichtigen sein, in seiner Stärke zweifellos ähnlich dem Felde im Innern einer dipolreichen homogenen Flüssigkeit, wo ja die gegenseitige Nähe der einzelnen Dipole zu den wohlbekannten Anomalien des dielektrischen Verhaltens fuhrt. Man kann bei Einzeldipolen diese Erscheinungen durch das Bild von Assoziationsprodukten in roher Weise deuten, solange die von Debye[1]) vorgeschlagenen molekulartheoretischen Ansätze noch nicht quantitativ ausgewertet werden können. Dipolwirkungen sind aber durchaus nicht die einzigen Quellen merklicher innerer Felder. Man muß zu den Quellen dieser Felder alle Bewegungsbeschränkungen des Dipols gegenuber dem Molekul rechnen z. B. diejenigen, welche aus dem Vorhandensein bevorzugter Valenzwinkel entstehen, weiter Polarisationswirkungen durch die Kette hindurch[2]) usw. — Abschatzungen der Dipolwirkungen allein werden daher im allgemeinen nur untere Grenzwerte fur das innere Feld darstellen können. — Bewegliche Einzelgruppen werden also im allgemeinen sich so verhalten, als ob sie einem konstanten Felde ausgesetzt werden, d. h. ihre Orientierbarkeit in einem äußeren Felde wird merklich verringert sein — eine Art dielektrischer Sättigung im inneren Felde. Solange $\Theta > \tau_{aper}$ ist, wird immer diejenige Einstellung der einzelnen Dipolgruppen, welche der Wahrscheinlichkeit ihrer Positionen im superponierten äußeren (Meß-)Feld und inneren (Molekular-)Feld entspricht, sich in P_0 auswirken Die Wirkung des inneren Feldes und damit die beobachtete Orientierungspolarisation kann von der Temperatur merklich abhängig sein, wenn das Feld von vergleichbarer Größe mit der mittleren Temperaturenergie ist Diese Tatsache kann zur Erkennung dieser Erscheinung dienen. In diesem Zwischengebiete wird aber auch eine Beschreibung zulassig, welche jedem einzelnen kinetischen Molekül nicht mehr das gleiche, ganz bestimmte

1) P Debye, Handb d Radiologie VI, S. 637. Leipzig 1925.

2) Solche Polarisationen durch aliphatische Ketten hindurch bilden die einzige Theorie der Dissoziationskonstanten organischer Säuren, insbes. des Einflusses von Substituenten und mussen auch bei der Theorie der Dissoziationskonstanten mehrbasischer Säuren nach N. Bjerrum, Zeitschr. f. phys Ch. 106, 220, 1923 berücksichtigt werden. Man kann durch Messungen in verschiedenen Lösungsmitteln die Größe dieser Wirkung quantitativ eingrenzen (L. Ebert, Ber. d. dtsch. chem. Ges. 58, 175, 1925) und findet für kurze Ketten beträchtliche Werte.

Moment zuerkennt (wie es z. B. fur HCl notwendig ist), sondern wo die Molekule in gewissem Bereiche streuende, voneinander merklich verschiedene Momente tragen. Es wäre außerst erwünscht, eine experimentelle Methode zu entwickeln, welche direkt diese beiden Fälle zu unterscheiden gestattete. —

Schließlich sei noch bezüglich der Molekularstrahlmethode bemerkt, daß hier die Zeitdauer einer einsinnigen Wirkung des äußeren Feldes auf ein Molekül begrenzt ist durch die halbe mittlere Rotationsperiode $\tau_{\text{rot.}}$ der Moleküle. Alle Schwingungen, für welche gilt: $\tau^{1}_{\text{per.}} < \tau_{\text{rot.}}$, gehen mit ihren vollen Werten γ_{E}, γ_{A} usw in die einseitige Ablenkung des Strahles ein. Kommen innerhalb von isolierten Molekülen unabhangig voneinander stattfindende Rotationen vor, so wird das resultierende Moment des Gesamtmoleküls nicht einen bestimmten Wert haben, sondern eine Mannigfaltigkeit von μ Werten annehmen können. Besteht ein inneres Feld, so wird das resultierende Moment auch hier von der Konkurrenz zwischen innerem und äußerem Felde abhangen. —

IV. Die Wirkung der Temperaturanregung aller verschiedenen möglichen innermolekularen Bewegungen kann erst in geringem Maße quantitativ abgeschätzt werden. Im folgenden können daher nur einige wichtige Gesichtspunkte abgegrenzt werden, hauptsächlich von dem Standpunkte aus, wann innere Bewegungen imstande sind einem bei tiefen Temperaturen dipolfreien Molekul bei höheren Temperaturen einen echten Orientierungsbeitrag zu verleihen.

a) Wie oben bereits bemerkt, kann man einen echten Beitrag P_0 theoretisch unzweideutig durch Anwendung der Molekularstrahlmethode erkennen. Nachdem aber die Anwendung dieser Methode praktisch erst bei wenigen Stoffen möglich war und ihre quantitative Ausgestaltung noch nicht als abgeschlossen gelten kann, wollen wir hier zuerst die Wirkung von solchen anharmonischen Schwingungstermen besprechen, die entweder bereits im natürlichen Gleichgewichtszustande des Moleküls unsymmetrisch sind, oder durch Induktion des äußeren Feldes unsymmetrisch werden. Der absolute Wert dieser Terme kann grundsätzlich groß genug sein, um eine Verwechslung mit Beiträgen P_0, berechnet für merkliche Momente μ, veranlassen zu können. (Eine solche

Täuschung ist, wie oben bemerkt, bei der Messung von $P - P_{fe}$ nur in solchen Fällen möglich, wo Schwingungen vorhanden sin(die im festen Zustand außerordentlich viel geringere Beiträg $P_A + P_R$ bedingen als in den amorphen Zuständen.)

Für irgendeinen Schwingungsterm, der unsymmetrisch a harmonisch ist, gilt die Beziehung:

$$P = \frac{4\pi}{3} N(\gamma + \Delta\gamma_T);$$

hier ist γ das induzierte Moment fur $E = 1$, das praktisch ste so klein ist, daß man die Bewegung des Systems noch unter d Annahme rein harmonischer Schwingung beschreiben kann; Δ ist die Änderung des Momentes, welche auf die Verlagerung d Schwingungsmittelpunktes bei größeren Amplituden zurückgel Je nach der Natur der Schwingung kann nun $\Delta\gamma_T$ positiv od negativ sein, was man ohne Rechnung an folgenden Beispiel erkennt. Der absolute Betrag von $\Delta\gamma_T$ wächst linear mit d absoluten Temperatur.

1. Die Schwingungen eines einfachen Dipols AB der Läng werden bei großen Amplituden eine Vergrößerung des mittler Abstandes l zur Folge haben, genau wie die Wärmeausdehnu von Kristallgittern vor sich geht; $\Delta\gamma_T > 0$.

2. Die Schwingung eines resultierenden Dipols, der sich a mehreren Ladungen oder mehreren einzelnen Dipolgruppen geometrischer Addition zusammensetzt, kann ebenfalls eine Glei(gewichtslage dieser einzelnen Teile nur in der Richtung ände daß bei höheren Temperaturen die linearen Abmessung bzw. Winkel wachsen, allgemein in der Richtung, daß die weglichen Teile in Gebiete verschoben werden, wo die Potent kurve ihrer gegenseitigen Einwirkung flacher verläuft. Bei dies Vorgang kann das resultierende Moment je nach der Zusamm setzung des Moleküls sowohl zunehmen als auch abnehmen; beide Fälle geben wir in Fig. 2 je ein Beispiel, wo es sich um Schw gungen handelt, die ohne äußere Einwirkung bereits unsymmetri sind. Ein Beispiel für Biegungsschwingungen, die, an sich symı trisch, erst durch die Induktion eines äußeren Feldes unsymmetri werden, haben Jung und Schleede[1]) berechnet und sind

1) G. Jung u. A. Schleede, Zeitschr. f. phys. Ch. B, 4, 207, 192

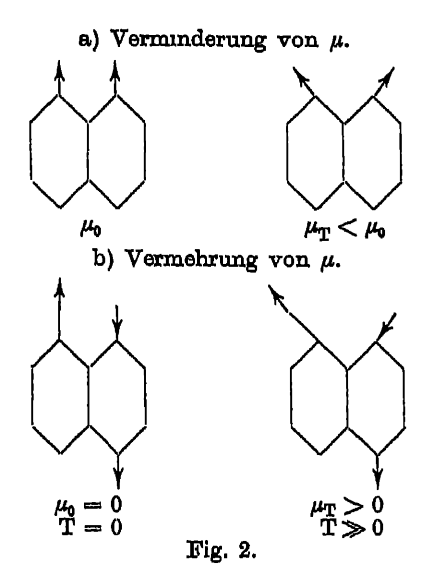


Fig. 2.

quantitativen Schlüssen gekommen, die es als wahrscheinlich erscheinen lassen könnten, daß der behandelte Effekt eine Rolle fur die Erklärung großer Differenzen $P - P_E$ spielt[1]).

Tatsächlich liegt jedoch gerade bei den geeignetsten organischen Molekülen, soweit sie genügend genau untersucht sind, bis jetzt keine Andeutung für eine Bestätigung dieser Annahme vor. Hierzu sind besonders die neuerdings veröffentlichten sehr guten Messungen an den Dämpfen der symmetrischen Äther zu nennen. Zwei völlig unabhängige Meßreihen von Stuart[2]) und Sänger[3]) erweisen sich als ausgezeichnete Beispiele für die Gültigkeit der einfachen Debyeschen Gleichung (1) über ein weites Temperaturgebiet. Auch bei dem größten untersuchten Molekül, Di-propyläther ist zwar der Term $P_A + P_R$ nach Sänger[3]) wesentlich größer als bei den beiden niedrigeren Homologen. Es zeigt sich aber keine Andeutung einer abnormen Temperaturabhängigkeit. Messungen von P an genügend verwickelten organischen Molekülen

1) Die quantitative Diskussion dieser Rechnung führt zu verschiedenen angreifbaren Konsequenzen, auf die aber hier nicht eingegangen werden soll.

2) H. A. Stuart, Zeitschr. f. Phys. 51, 490, 1928.

3) R. Saenger u. O. Steiger, Helv. phys. acta II, 136, 1929; R. Saenger, dieses Buch S. 1.

als Funktion der Temperatur liegen noch von Estermann[1]) vor. Es handelt sich hier um verdunnte Lösungen in Benzol von höheren aliphatischen Äthern, aromatisch-aliphatischen Äthern und einer Anzahl von Benzolderivaten mit mehreren, zum Teil umfangreichen Gruppen. An allen untersuchten Beispielen bewahrt sich ebenfalls die einfache Temperaturabhangigkeit. Grobe Effekte der von Jung und Schleede vermuteten Art kommen also in dieser schon ziemlich mannigfaltigen Auswahl von Molekulen sicher nicht vor, obwohl ihr Bau zum Teil als geradezu prädestiniert[2]) für einen solchen Effekt angesehen werden kann. Außerdem zeigen alle Stoffe, soweit sie im Molekularstrahl untersucht werden konnten, dort ein Moment ziemlich genau derjenigen Größe, wie es eine naive Deutung der Differenz $P - P_{fest}$ als Orientierungsbeitrag auch ergeben hätte. Noch besser ist die Übereinstimmung mit den aus $\frac{dP}{dT}$ berechneten Momenten.

Dieser Befund stellt tatsächlich ein ziemlich allgemeines Argument gegen die Annahme dar, es könnten bei genügend verwickelten Molekülen große Betrage $P_A + P_R$ existieren, die den amorphen Zuständen gegenuber dem festen Zustand eigentümlich sind. Immerhin bleibt eine unabhangige genaue quantitative Prüfung dieser Frage höchst wunschenswert. — Als Beispiel fur eine abnorme Temperaturabhängigkeit fur den Danpf eines großen Moleküls könnte man noch die Messungen von Maske[3]) am Benzophenon ansehen. Doch liegt hier folgendes vor: der Wert von P bei Maske's höchster Temperatur stimmt befriedigend uberein mit dem Wert, den man aus Estermanns Temperaturgang von P fur den gelösten Stoff errechnet (Maske findet bei 336° C: P = 169, berechnet wird nach E. 167,5). Maske's Werte bei tieferen Temperaturen sind zu hoch, nähern sich aber um so besser den zu erwartenden Werten, je höher die Temperatur wird, d. h. die Anomalie der Temperaturabhängigkeit wird bei wachsender Temperatur kleiner, was dem Grundgedanken des vorgeschlagenen Mechanismus widerspricht. Das Verhalten wird wohl am einfachsten

1) I. Estermann, Zeitschr. f. phys. Ch. B, 1, 134; 422, 1928.

2) W. Lautsch, Zeitschr. f. phys. Ch. B, 1, 129, 1928 findet noch bei sehr großen Estermolekülen die richtige Temperaturabhängigkeit.

3) F. Maske, Physik. Zeitschr. 28, 533, 1927.

durch Kettenassoziation bei tiefen Temperaturen gedeutet. — Die einzige bisher gefundene wirklich abnorme Temperaturabhängigkeit eines ziemlich großen Beitrages $P - P_E$ ist der Befund von Werner[1]) am Hydrochinon-di-äthyläther. Er stellt gegenüber dem mannigfaltigen Material von Estermann einstweilen eine vereinzelte Erscheinung dar und bedarf noch der genaueren Nachprufung. —

b) Die Einwirkung der Temperaturbewegung auf die echte Orientierungspolarisation P_0 — berechnet auf ein kinetisches Molekül — kann je nach der Größe des inneren Feldes, das für die einzelnen Gruppen maßgebend ist, sehr verschiedene Werte annehmen.

Einen Extremfall stellt folgendes Modell dar. mehrere, z. B. zwei Dipolgruppen, gehören zwar dem gleichen kinetischen Molekül an, jedoch ist das innere Feld des Moleküls auf jeden Dipol außerordentlich gering. Zwei etwa an den Enden einer sehr langen Kette befindliche Gruppen könnten sich so verhalten, als ob sie bindfadenähnlich weich verbunden wären[2]). Die einzige Beschränkung ihrer Beweglichkeit ist dann die Bedingung, daß der Abstand der beiden Gruppen niemals größer als die Länge der gerade ausgestreckten Verbindung werden kann. Hat man N solcher kinetischer Moleküle und befinden sich in einem einzelnen Molekül $\nu_1, \nu_2 \cdots$ derart unabhängige Dipolgruppen verschiedener Natur mit den Einzelmomenten $\mu_1, \mu_2, \cdots$, so verhält sich die Gesamtheit der N Moleküle so, als ob ν_1 Momente μ_1, ν_2 Momente μ_2 usw. alle voneinander praktisch unabhängig vorhanden wären. Für P_0 ergibt sich also für diesen Fall:

$$P_0 = k\,\frac{N}{T}\,(\nu_1 \cdot \mu_1^2 + \nu_2 \cdot \mu_2^2 + \cdots)$$

Der einfachste Fall ist der oben als Beispiel angeführte: das Vorhandensein von zwei Gruppen gleicher Art in einem Molekül. Dann wird: $P_0 = k \cdot \frac{N}{T} \cdot 2 \cdot \mu_1^2$.

1) O. Werner, Zeitschr. f. phys. Ch. B, 4, 393, 1929.

2) Eine derartige Annahme geht offenbar für irgendein wirkliches Molekül zu weit, weil ja auch entfernte Teile eines isolierten großen Moleküls ganz allgemein aufeinander mindestens die universalen v. d. Waalsschen Attraktionskräfte ausüben müssen (s. w. u.).

Das scheinbare Moment eines derartigen Moleküls wird dahe $\sqrt{2}\ \mu_1$. Wir wollen den oben geschilderten Zustand eines Molekül mit mehreren praktisch unabhängigen Dipolgruppen als „idea entkoppelt“ bezeichnen Jedes Molekul mit mehreren Dipol gruppen kann nun im Falle genügend geringen inneren Feldes be steigender Temperatur sein Moment nur so verändern, daß e sich dem Wert fur das ideal entkoppelte Molekül annähert Es kann sein, daß das Molekul den denkbaren Grenzwert nich erreicht, weil es schon vorher thermisch zersetzt wird, die Richtun des Temperaturganges von μ wird davon unabhängig sein: j nachdem der Wert μ fur den bei tiefer Temperatur vorhandene Ordnungszustand kleiner oder größer ist als der Wert für di ideale Entkopplung, wird sich also das Moment des Moleküls mi der Temperatur entweder vermehren oder vermindern können.

Wenn man also eine Temperaturabhängigkeit von μ auf diese Vorgang allmahlicher Entkopplung zuruckführen will, müsse zwischen der absoluten Größe des Momentes (im Verhältnis zun Wert bei idealer Entkopplung) und seinem Temperaturkoeffi zienten bestimmte Beziehungen bestehen. Gerade dieser Punk scheint an den erwähnten Messungen von Werner zu Schwierig keiten zu fuhren. Im ideal entkoppelten Zustand sollte Hydrochi non-di-äthyläther das Moment besitzen: $\sqrt{2}\ \mu_1$, wobei für μ_1 de Wert für Phenetol[1]) einzusetzen ist ($1,0\ 10^{-18}$). Man bekomm hiermit als Grenzwert idealer Entkopplung $1,4 \cdot 10^{-18}$, also eine Zahl, die kleiner als das fur das Diderivat experimentel gefundene Moment $1,7\ 10^{-18}$ (bei 20°) ist. Werner findet nun mit steigender Temperatur nicht die erwartete An näherung an den Grenzwert, sondern eine weitere Zu nahme des Momentes, was offenbar eine Schwierigkeit fur das Verständnis der Erscheinung darstellt. Es se noch bemerkt, daß nach dem Mechanismus der unsym metrischen anharmonischen Schwingung eine Erklä rung des Wernerschen Befundes nur möglich er scheint, wenn man den Einzelvektoren im Molekül die

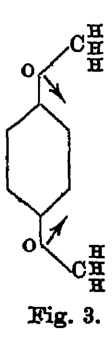


Fig. 3.

1) I. Estermann, Zeitschr. f. phys. Ch. B, 1, 153 gibt aus Messungen von P als Funktion von T in benzolischer Lösung $\mu = 1,0 \cdot 10^{-18}$. Da für Anisol von Højendahl ein wesentlich größerer Wert ($1,16 \cdot 10^{-18}$) als

in Fig 3 angegebenen gegenseitige Lage erteilt. Diese steht ihrerseits in Widerspruch mit der von Wolf[1]) vorgeschlagenen Anlehnung an die Winkel der klassischen Stereochemie.

Was die als Dipolmolekule erkannten Stoffe $C\alpha_4$ betrifft, so kann man — wegen der eindeutigen Ergebnisse der Molekularstrahlmethode — nur den Vorgang teilweiser Entkopplung der einzelnen Gruppen zur Erklärung der beobachteten Differenzen $P - P_{fest}$ heranziehen, wenn man diese Werte nicht als natürliche Momente einer definierten Gleichgewichtslage, sondern als veranlaßt durch innere Molekulbewegungen auffassen will. Befindet man sich im Übergangszustand zu der höchstmöglichen Entkopplung, so kann also bei diesen Stoffen — wenn man aus den bekannten Grunden der ublichen stereochemischen Betrachtungen für das natürliche Moment den Wert 0 annehmen will — das beobachtete Moment mit steigender Temperatur nur zunehmen. Es sei auf den qualitativen Widerspruch dieser Aussage gegenuber der Erwartung hingewiesen, welche Jung und Schleede für die Temperaturabhangigkeit der Differenz $P - P_{fest}$ aus dem von ihnen vorgeschlagenen Mechanismus ableiten. —

Zu dieser Frage ist bis jetzt bekannt, daß die beträchtliche Temperaturerhöhung, welche bei Anwendung der Molekularstrahlmethode gegenüber Zimmertemperatur notwendig ist, keine merkliche Änderung des Bildes verursacht. Hervorzuheben ist besonders das Molekül $C(CH_2Br)_4$, dessen Einzeldipole nach klassischen Vorstellungen zweifellos ähnlich gegen die C—C-Verbindungslinien geneigt sein müßten, wie die Einzeldipole in $C(OCH_3)_4$, das von Hückel[2]) zur Demonstration benützt wird, welche Folgen die freie Drehbarkeit für derart gelagerte Dipolgruppen haben soll.

---

von Estermann (l. c.) gefunden ($0{,}8 \cdot 10^{-18}$) wurde, scheint auch fur Phenetol eine Nachprüfung erwünscht.

1) K. L. Wolf schlägt (Zeitschr. f. phys. Ch. B, 3, 128, 1929) vor, den der Gruppe OCH_3 usw. zugehörigen Vektor mit 110^0 Neigung von der Molekülachse abgehen zu lassen. Streng genommen wäre es wohl korrekter, nicht den Gesamtvektor eines Äthers, sondern nur den Teilvektor in Richtung des einen aliphatischen Astes einzusetzen. Die gute numerische Übereinstimmung bei Wolf scheint darauf hinzudeuten, daß der Unterschied beider Rechnungsweisen nicht groß sein wird. —

2) W. Hückel, Ber. d. dtsch. chem. Ges. 59, 2832, 1926; Zeitschr. f. phys. Ch. B, 2, 454, 1929.

Das Tetrabromid ist auch bei dieser hohen Temperatur noch völlig dipolfrei, ein offenbarer Widerspruch gegen Huckels Voraussage, daß bei allen solchen Stoffen grundsätzlich elektrische Momente zu erwarten sind, bei denen nach der klassischen Stereochemie eine freie Drehbarkeit von einzelnen zur C—C-Achse geneigten Dipolgruppen vorliegt. Dieser Fall kann jedenfalls nur verstanden werden, wenn man ein recht beträchtliches inneres Feld annimmt, das den einzelnen Dipolen im Gebaude des gesamten Molekuls wohldefinierte Gleichgewichtslagen zuschreibt. Wohlbemerkt kann aber der Befund $\mu = 0$ durchaus nicht als Beweis fur reguläre Tetraedersymmetrie des Molekuls angesehen werden, sondern nur dafur, daß das Molekul irgendeine der für $C\alpha_4$-Molekule zulässigen zentrischen Symmetrien besitzt[1]). Neuerdings hat G Wagner in Gemeinschaft mit Dengel im Wurzburger Chemischen Institut den Kristallbau von $C(CH_2Cl)_4$ und $C(CH_2Br)_4$ sorgfältig mit Hilfe von Röntgenstrahlen untersucht[2]). Hiernach dürfte sehr wahrscheinlich die Symmetrie dieser Moleküle im Kristall diejenige der Raumgruppe C_{2h} sein, d. h. die Symmetrie eines ebenen Rechtecks.

Durch die Befunde an den gelösten und dampfförmigen Molekülen des Tetrabromids wird in diesem Falle eine freie Drehbarkeit der Einzeldipole ausgeschlossen.

Um sich nun über die Deutung der echten Dipolmomente bei den andern Stoffen $C\alpha_4$ ein Bild zu machen, ist es in erster Linie notwendig zu fragen, ob dort das innere Feld wahrscheinlicherweise wesentlich kleiner ist. Hierfur lassen sich kaum uberzeugende Gründe anführen. Was das Dipolfeld angeht, so sind die einzelnen Gruppenmomente z. B. in $C(OCH_3)_4$ von annähernd gleicher Größe und auch die Entfernung der einzelnen Gruppen kann keinesfalls merklich größer sein. Die vordringlichste experimentelle Frage ist hier, ob das Moment von der Temperatur abhängig ist. Wegen der Wichtigkeit dieser Frage schien es zweckmäßig, sie am Dampf dieses verhältnismäßig tief siedenden Stoffes anzugreifen, womit auf unsere Bitte hin bereits vor längerer Zeit

1) Siehe hierzu etwa die Tabelle bei Richter, Naturwiss 14, 893, 1926.

2) Siehe die vorläufige Mitteilung von G. Wagner, Naturwiss. 1929; Einzelheiten Dissertation Gg. Dengel, Wurzburg 1929.

H. A. Stuart begonnen hat[1]). Sollte sich hier die Konstanz des Wertes μ zeigen, so gibt es noch die beiden Möglichkeiten, daß entweder das Molekül sich **noch** in seinem Ordnungszustand oder daß es sich **schon** im ideal entkoppelten Zustand befindet. In diesem Fall ist aber wegen der fur einen entkoppelten Zustand zu geringen Größe von μ und wegen des besprochenen Verhaltens der so nahe verwandten Halogenide der zweite Fall der weitaus unwahrscheinlichere.

Die Messung von Dipolwerten wird in diesem Sinne zu einem Mittel, um die Größe innerer Felder abzuschätzen, für die wir bisher nur indirekte Anhaltspunkte besaßen.

Fur eine größere Zahl ziemlich verwickelter Moleküle, in denen verschiedene, nach den üblichen stereochemischen Ansichten freidrehbare Dipolgruppen vorhanden sind, hat Estermann[2]), wie bereits erwähnt, ausnahmslos die normale Abhängigkeit des P von der Temperatur gefunden. Auch hier gibt es also nur die besprochene Alternative: entweder Ordnungszustand oder ideale Entkopplung, denn in einem Übergangsgebiet müßte sich μ merklich ändern. Je nach der speziellen im Ordnungszustand vorhandenen zusammengesetzten Dipolstruktur kann sowohl Zunahme als auch Abnahme von μ mit dem Vorgang der Entkopplung verbunden sein. Nur eine vielseitige Bearbeitung kann fur jeden einzelnen Stoff diese Frage weiter klären, die nach dem heutigen Stand der Dinge in den meisten Fällen noch als offen gelten muß und nur in gewissen besonderen Fällen mit bestimmter Wahrscheinlichkeit nach der einen oder anderen Seite hin entschieden werden kann.

V. Es muß noch auf die Tendenz hingewiesen werden, welche der Anwendung der geometrischen Stereochemie zugrunde liegt. Die klassische Stereochemie benutzt — aufgebaut auf umfangreichem chemischen Material — für den Aufbau, insbesondere der aliphatischen Stoffe drei grundlegende Prinzipien: a) die Konstanz der Atomabstände, b) die Konstanz der Valenzwinkel, c) das Prinzip der freien Drehbarkeit. In diesen Grundsätzen drückt

1) S. a. die Bemerkung bei Ebert, Eisenschitz u. Hartel, Zeitschr. f. phys. Ch. B, 1, 113, 1928.

2) I. Estermann, Zeitschr. f. phys. Ch. B, 1, 134; 422, 1928.

sich eine weitgehende gegenseitige Indifferenz der einzelnen Teile eines Molekuls aus. Solche Molekulteile, deren — etwa konstante — gegenseitige Entfernung kleiner ist als die zwischenmolekularen Entfernungen in konzentrierten Gasen bzw. ebenso groß wie die Molekülabstände in Flussigkeiten, sollen, besonders im Lichte der Annahme c) keine in der Struktur des Moleküls bemerkbaren gegenseitigen Einwirkungen zeigen. Diese Annahme ist grundsätzlich vom physikalischen Standpunkt aus nicht vertretbar; nimmt man doch schon in konzentrierten Gasen, auch noch bei ziemlich hohen reduzierten Temperaturen merkliche innere Energien an, während in Flussigkeiten das ganze Verhalten des Stoffes durch den verhältnismäßig hohen Wert der gegenseitigen Anziehungskräfte gekennzeichnet ist. Die Struktur der Moleküle bedingt es, daß diejenigen ihrer Teile, die sich in wesentlich unveränderlichem, ziemlich geringen Abstande voneinander befinden, schon aus Analogiegründen aufeinander eine Wirkung ausüben, die nicht vernachlässigt werden kann. Wie stark die Wirkung zwischenmolekularer Kräfte sein kann, verdeutlicht die Existenz der sogenannten anisotropen Flussigkeiten. Dabei handelt es sich dort im allgemeinen wie ausdrucklich im Gegensatz zu der Bornschen Theorie nachgewiesen werden konnte[1]), nicht um eine gegenseitige polare Orientierung molekularer Dipole, sondern um eine Struktur, die auf apolarer Orientierung beruht. Über die oft beträchtlichen Polarisationen durch die Kette hindurch sprachen wir oben (s. S. 58). Weitere quantitative Andeutungen über die Reichweite innermolekularer Koppelungskräfte lassen sich aus der Theorie der optischen Drehung entnehmen. Man kommt hier nach W. Kuhn[2]) zu Dimensionen der Ordnung 10^{-7} cm.

Die geometrische Stereochemie schafft den weiten Rahmen, der grundsätzlich zur Berucksichtigung der so mannigfaltigen möglichen innermolekularen Kraftfelder notwendig ist. Sie erkennt in diesem Sinne die individuellen, daher charakteristischen gegenseitigen Beziehungen der einzelnen Molekülteile ausdrücklich als bestimmend für die Symmetrie des Gesamtmoleküls an. Dabei

1) L. Ebert u. H. v. Hartel, Physik. Zeitschr. 28, 786, 1927. Siehe hierzu auch die soeben erschienenen Arbeiten von H. Zocher u. V. Birstein über Mesophasen (Zeitschr. f. phys. Ch. Abt. B).

2) W. Kuhn, Zeitschr. f. phys. Ch. B, 4, 14, bes. S. 34, 1929.

ist unter Umständen noch ein schwieriger Schritt zu tun von der — nur auf rein physikalischem Wege zugänglichen — Gesamtsymmetrie des Moleküls bis zu der genauen Angabe der Lage jedes einzelnen Atoms. Bei dem heutigen Stand der Dinge kann man nur prüfen, ob die Ergebnisse z. B. von Dipolmessungen qualitativ mit den Ansichten übereinstimmen, die man sich über die wechselseitige Einwirkung von einzelnen Gruppen machen kann. Wie schon früher betont[1]), kann je nach der Struktur eines einzelnen Dipolmoleküls die elektrostatische Wirkung auf ein zweites gleiches System sehr verschieden sein. Wir wollen als nächstliegenden Anhaltspunkt für das Verhalten einzelner in einem größeren Molekul befindlicher Gruppen die Tendenz betrachten, welche die am nächsten verwandten einfachsten Einzeldipole bei der Erscheinung der Eigenassoziation zeigen. Wir schließen also von dem gegenseitigen Verhalten etwa zweier Molekule CH_3 CH_2Cl auf das Verhalten zweier Gruppen — CH_2Cl in einem großen Molekül, oder vom Verhalten des Stoffes C_2H_5 OH auf das der Gruppe — $CH_2 \cdot OH$. Als Maß für die Assoziationstendenz wollen wir die in verdünnten Lösungen auftretenden Anomalien des dielektrischen oder kryoskopischen[2]) Verhaltens wählen, da sich die Methode von Ramsay-Shields auf den unubersichtlicheren Zustand der reinen Flüssigkeit bezieht. Einfache Halogenide zeigen eine geringe Assoziation, während sie z. B. bei Estern bedeutend ausgesprochener ist. Von diesem Standpunkt aus wird man also für vier Halogengruppen etwa CH_2Cl, in einem Molekül $C\alpha_4$ keine merklichen Anziehungskräfte erwarten, eher wegen der gleichartigen nach außen gerichteten (offenbar negativen) Ladung der Cl-Atome eine merkliche Abstoßung. Ein Molekül $C\alpha_4$ mit vier solchen Gruppen wird also nach diesen Ansichten einen zentrischen Bau besitzen müssen, was auch mit allen Erfahrungen übereinstimmt.

Hat man aber in einem Molekül $C\alpha_4$ vier Gruppen, die zur

---

1) Zeitschr. f. phys. Ch. 118, 11ff., 1924.

2) In Anbetracht des größeren Interesses, das heute die Assoziationserscheinungen organischer Moleküle besitzen, ist es bedauerlich, daß die zahlreichen älteren kryoskopischen Messungen von Auwers u. a. nicht in leicht zugänglicher Form vorliegen. Ihre systematische Bearbeitung vom Standpunkte der modernen Kenntnisse über Molekülstruktur wäre eine dankenswerte Aufgabe.

Eigenassoziation neigen, so sind verschiedene Assoziationstypen möglich; es kann — ähnlich wie es für einzelne Dipolmoleküle früher (l. c.) gezeigt wurde — einerseits sowohl „paarweise" Assoziation eintreten, als auch andrerseits „Kettenassoziation"[1]). Die erstgenannte Art wird auf solche Formen eines Moleküls $C\alpha_4$ hindeuten, wo jeweils zwei von den vier Gruppen in einer engeren Beziehung stehen; solche Formen gibt es (s. Richter l. c.) raumzentrische, planzentrische und exzentrische. Die letztgenannte Art der Assoziation wird jedoch nur zu einer exzentrischen Form führen können, die von allen betrachteten Formen der Moleküle $C\alpha_4$ allein ein natürliches Moment besitzt.

Tatsächlich treten Dipolmoleküle bei den Stoffen $C\alpha_4$ nur dann auf, wenn der einzelne Dipol der Gruppe α ein zusammengesetzter ist; d. h. ein Dipol, dessen beide Pole man sich — auch aus chemischen Gründen — als relativ nahe benachbart innerhalb der Gruppe α denken kann[2]), z. B. OH, COOR usw. Eine solche Lage ist für die innere kettenartige Assoziation besonders günstig, wie dies ja auch entsprechend für die Kettenassoziation der Einzelmoleküle CH_3OH usw. bekannt ist. Wenn man die bei den Stoffen $C\alpha_4$ gefundenen Momente also als nachgewiesene natürliche Momente behandeln will, kann man von dem geschilderten Standpunkte aus die gefundenen Momente auf die Eigenschaften der einzelnen Gruppen in verständlicher Weise zurückführen. Gerade dieser Umstand schien umgekehrt die Deutung der Momente bei $C\alpha_4$ Moleküle als „natürliche" zu empfehlen, da sie — gestützt auf den Nachweis starker innerer Felder bei $C(CH_2Cl)_4$ und Homologen — der Gesamtheit des vorliegenden Materials gerecht wird, während vom Standpunkte des Prinzips der freien Drehbarkeit die dipolfreien Moleküle $C(CH_2Cl)_4$, $C(CH_2Br)_4$ usw. mit den zur C—C-Linie geneigten Einzeldipolen unerklärt bleiben. —

1) L. Ebert, Zeitschr. f. phys. Ch. 113, 12, 1924; P. Debye, Handb. d. Rad. VI, 634. Leipzig 1925.

2) Über einen interessanten Vorschlag zur Auflösung der stets allein zugänglichen Gesamtmomente größerer Gruppen, wie COOH usw. in einzelne Komponenten s. A. Eucken u. L. Meyer, Physik. Zeitschr. 30, 397, 1929. Für aliphatische Stoffe speziell wichtig ist die Frage, für welche Gruppen das Moment von der Länge einer anhängenden aliphatischen Kette unabhängig ist, vgl. K. L. Wolf, Zeitschr. f. phys. Ch. B, 2, 39, 1929. O. Werner, ebenda 4, 1929.

Es bleibt noch zu besprechen, wie groß nach unserer heutigen Kenntnis die Abweichungen wirklicher Atomlagen sind gegenuber den Lagen, die sich aus den Modellen der klassischen Stereochemie ergeben, d. h. inwieweit aus unabhängigem Material auf die Zulässigkeit der drei oben erwähnten Aufbauprinzipien a) b) c) geschlossen werden kann.

a) Die Annahme einer weitgehenden Konstanz der Schwerpunktsabstände von Atomen in großen organischen Molekülen kann als gut gestützte Näherung angesehen werden. In welchem Maße diese Konstanz in kleinen Molekülen etwa angenommen werden darf, zeigen die Werte des Abstandes C — O im Molekül CO[1]: $1{,}16 \cdot 10^{-8}$ cm und im CO_2[2]: $1{,}02 \cdot 10^{-8}$ cm, d. h. Schwankungen von 10% werden vorkommen. Bekanntlich benutzt man die Prüfung auf vernünftige Raumerfullung als Auswahlprinzip fur die Diskussion des Baues von Kristallmolekulen mit Erfolg, wo andere Unterscheidungskriterien versagen. Man wird daher den Abstand unmittelbar benachbarter Atome als wenig variierende, in erster Näherung nur von der Natur der beiden beteiligten Atome abhängige Größe ansehen durfen. Direkte Prufungen sind durch Vermehrung zuverlässiger Kristalluntersuchungen zu erwarten, durch Erweiterung unserer Kenntnisse über Trägheitsmomente von Dampfmolekülen und besonders unmittelbar durch die Anwendung der neuerdings von Debye[3]) angegebenen Methode zur Ausmessung von Atomabständen in Dampfmolekülen mit Hilfe von Röntgenstrahlen.

b) Was die Winkel von Atomverbindungslinien betrifft, so ist zwischen der Frage nach ihrer Existenz und der Frage nach ihrer speziellen Größe zu unterscheiden. Für organische Stickstoff- und Sauerstoffverbindungen ist die Existenz von Winkelungen schon in der ersten Arbeit[4]), welche sich systematisch mit dem Zusammenhang von Orientierungspolarisation und chemischem Bau beschäftigte, klar als unmittelbare Folge davon erkannt worden, daß sowohl symmetrische Äther als auch symmetrische Amine

1) Cl. Schaefer u. B. Philipps, Zeitschr. f. Phys. 36, 399, 1926.

2) W. Keesom u. de Smedt, Versl. Amsterdam 33, 4, 1924.

3) P. Debye, L. Bewilogua u. F. Ehrhardt, Physik. Zeitschr. 30, 84, 1929.

4) Zeitschr. f. phys. Ch. 113, S. 17ff.

überhaupt Dipolmomente besitzen. Wie groß die hier in Frage kommenden Winkel für die verschiedenen „Zentralatome“ C, N, O bzw. für verschiedene Substituenten sind, könnte am besten eine direkte Beobachtung[1]) der Abstände von solchen Atomen lehren, die nicht unmittelbar benachbart sind. Ohne solche Messungen kann man z. B. nicht entscheiden, ob die Veränderung der Werte μ in der Reihe der symmetrischen Äther (Stuart, Saenger l. c.) auf eine Änderung des Winkels am Sauerstoff oder auf eine andere Ursache, z. B. Polarisation zuruckgefuhrt werden muß. — Für die wichtigsten Chlorderivate des Methans gibt es bereits eine besonders interessante quantitative Angabe, die wir der freundlichen mündlichen Mitteilung von Prof. Debye uber die soeben in seinem Institut ausgefuhrten Messungen entnehmen dürfen. Hiernach ist der Abstand zweier Chloratome in Tetrachlorkohlenstoff: $3{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm, dagegen ist der Abstand der beiden Chloratome im Dichlormethan sicher merklich größer. Der wahrscheinlichste Wert beträgt $3{,}9 \cdot 10^{-8}$ cm. Setzt man voraus, daß die Abstände CCl in beiden Molekülen gleich sind und daß der Winkel Cl–C–Cl in CCl_4 110° beträgt, so mußte hiernach der Winkel Cl–C–Cl in CH_2Cl_2 etwa 150° betragen. Man hat es hier vielleicht mit einer verhaltnismäßig starken Spreizung der Valenzwinkel zu tun, da zwei stark negative Atome nahe benachbart sind. Doch genügt offenbar bereits eine wesentlich geringere Toleranz als ± 40° für Valenzwinkel, um dem Valenzgerust z. B. eines Kohlenstoffatoms jede gewünschte Symmetrie zu erteilen. Eine quantitativ noch stärkere Spreizung gegenüber den klassischen Vorstellungen bildet möglicherweise das oben bereits erwahnte Ergebnis der Kristallanalyse von $C(CH_2Cl)_4$ und $C(CH_2Br)_4$. Die unter gewissen Vorbehalten als wahrscheinlichste anzusehende Symmetrie C_{2h} des Kristallmoleküls dieser isomorphen Stoffe würde sich nur durch eine gegenseitige Lage der fünf Kohlenstoffatome erfüllen lassen, bei der das zentrale C-Atom im Mittelpunkt und die vier anderen C-Atome in den Ecken eines Rechtecks liegen. Allerdings handelt es sich hier um Moleküle in einem Kristallgitter, deren Symmetrie gegenüber dem Einzelmolekül desselben Stoffes ver-

1) Etwa nach dem neuen Debyeschen Verfahren.

andert sein kann. Die Möglichkeit einer solchen Änderung ist neuerdings ausführlich von Weißenberg[1]) besprochen worden. — Auf Grund der vorhandenen Tatsachen muß offenbar den Valenzwinkeln ein ziemlich beträchtlicher Schwankungsbereich zugesprochen werden, je nach dem speziellen Bau des Molekuls. Über das Problem des Methans selbst kann hier nicht im einzelnen gesprochen werden. Die Analyse des ultraroten Spektrums führt aber auf die Existenz von zwei ihrer Größe nach wesentlich verschiedenen Trägheitsmomenten, was offenbar mit dem Modell eines regulären Tetraeders unvereinbar ist. Die weitere Klärung aller speziellen einschlägigen Fragen erscheint dringend wünschenswert. Doch muß mit Nachdruck festgestellt werden, daß jede, auch eine quantitativ kleine Abweichung eines wirklichen Valenzgerüstes von den Winkeln (d. h. von der Symmetrie) des regulären Tetraeders die heuristische Bedeutung dieses Modelles für chemische Zwecke in ein anderes Licht ruckt, als es den Ansichten der klassischen Stereochemie entsprechen kann.

c) Das Prinzip der freien Drehbarkeit kann chemisch mit der Tatsache begründet werden, daß keine Äthanisomere bekannt sind, die sich nur durch verschiedenes Azimut der einen Molekülhälfte gegenüber der anderen unterscheiden.

Diese Tatsache gibt natürlich keinen Aufschluß darüber, ob wirklich eine „indifferente" gegenseitige Bewegung beider Molekülhälften stattfindet, oder ob aus irgendwelchen Gründen nur eine bestimmte Konfiguration praktisch in Frage kommt (die also einen Gleichgewichtszustand darstellen würde) oder ob schließlich ein rasch sich einstellendes Gleichgewicht mehrerer Konfigurationen angenommen werden muß.

Gegen eine weitgehende Indifferenz einer einzelnen Gruppe in bezug auf ihr Azimut, kann man bereits einiges Material anführen. In den Halogeniden des Pentaerythrits kann es nur Schwingungen der einzelnen Gruppen: $C - C^{H_2}_{Cl}$ geben, keine freien Drehungen, da sonst das Moment Null unerklärlich ist. Weiter

1) K. Weißenberg, Zeitschr. f. phys. Ch. 139 (Haber-Band), 562ff., bes. S. 565, 1928. Über den Satz, daß eine Erhöhung der Symmetrie eines Moleküls beim Kristallisieren unwahrscheinlich ist und sein Verhältnis zur Erfahrung, wird an anderer Stelle Näheres mitgeteilt werden.

überwiegen in Flüssigkeiten mit Molekülen, die lange aliphatische Ketten enthalten, die Konfigurationen mit nahezu linearer Streckung der Ketten weitaus. Nach dem Prinzip einer freien Drehbarkeit jeder einzelnen C—C-Bindung wären aber alle möglichen Azimute gleichberechtigt und daher auch viele, z. T. recht merklich, gekrümmte Konfigurationen vorauszusehen. Über die Bevorzugung der gestreckten Kettenform kann man instruktives Material aus der Monographie Vorländers. Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten S. 12ff.[1]) entnehmen. Zu ähnlichen Vorstellungen hat bekanntlich auch das Studium der Röntgenstrahlbeugung in Flüssigkeiten geführt. In diesen Fällen scheinen also schon die als relativ schwach angesehenen Kräfte zwischen gesättigten aliphatischen Molekülen hinzureichen, um den Schwankungsbereich der wirklich vorkommenden Azimute an den einzelnen C—C-Bindungen sehr beträchtlich einzuschränken. —

Leider fehlt für die einfachsten Stoffe C_2H_6 und C_2H_4 noch das Material, um dort spektroskopisch zu prüfen, welche Bewegungen in den Molekülen als Schwingungen und welche als Rotationen stattfinden. Aus diesem Grunde läßt sich auch leider aus den bekannten Molwärmen für C_2H_6 und C_2H_4 keine sichere Auskunft entnehmen. Diese Wärmen sind von Scheel und Heuse[2]) gemessen worden. Da hier drei Trägheitsmomente von normaler Größe zu erwarten sind, haben wir von den Werten C_{v_e} den Wert $6 \cdot \frac{R}{2}$ in Abzug gebracht und in Fig. 4 die Überschüsse $C_{v_e} - 3R$ gegen die Temperatur aufgetragen. C_2H_6 zeigt im ganzen Bereich eine höhere Molwärme. Die Differenz beträgt bei den tiefsten Temperaturen 1,6 Kal. und steigt bis 2,2 Kal. In den gestrichelten Kurven haben wir versucht, die Wärmen für die Schwingungen der C—H- und der C—C-Bindungen auf Grund der ultraroten Eigenfrequenzen dieser Atomschwingungen zu berücksichtigen und von den Gesamtwärmen abzuziehen. Dies kann natürlich nur mit Vorbehalt geschehen. Nach Vornahme der Korrektur scheint sich jedoch deutlich ein anderes Bild zu ergeben: die Differenz nimmt mit wachsender Temperatur ab. Für Äthylen scheint die Deutung naheliegend, daß der langsame Anstieg der gestrichelten Kurve

1) Leipzig 1924.

2) K. Scheel u. W. Heuse, Ann. d. Phys. (4) 40, 473, 1913.

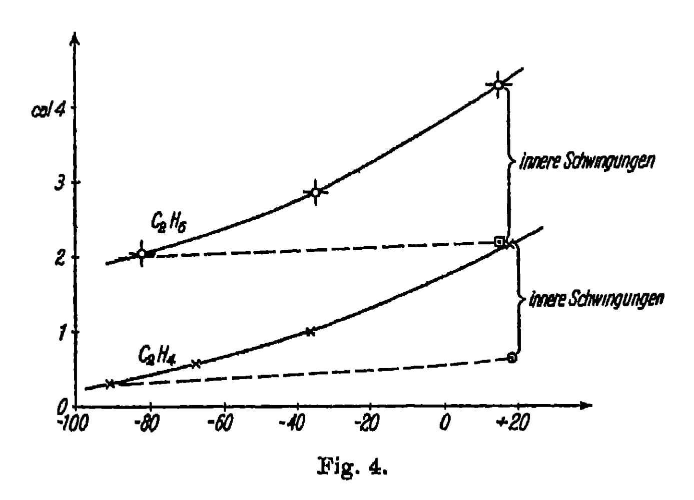


Fig. 4.

den Beginn der Anregung der Schwingungswärme der Drillungsschwingung um die C—C-Achse bedeutet. Die Differenz von etwa zwei Kalorien bei tieferen Temperaturen kann dann immer noch verschieden gedeutet werden: entweder damit, daß in C_2H_6 eine Drillungs s c h w i n g u n g beider Molekülhälften gegeneinander v o l l e r r e g t ist oder daß in C_2H_6 u n a b h ä n g i g e R o t a t i o n beider Molekülhälften stattfindet. Beiderlei Vorgänge sollten gleiche Beiträge zur Molwärme liefern, nämlich 2 Kal.

Den Übergang eines Moleküls von einem Ordnungszustand bei tiefen Temperaturen (mit einem dazugehörigen natürlichen Moment) zu einem entkoppelten Zustand bei hohen Temperaturen (mit einem geänderten Moment) kann man sich an dem Modell eines substituierten Äthans leicht klar machen. In Fig. 5 ist die Energie des Äthanmoleküls dargestellt als Funktion des Azimutes φ (glatte Kurve). Ist die mittlere kinetische Energie pro Freiheitsgrad kT von der Größe wie es Pfeil 1 in der Figur zeigt, dann

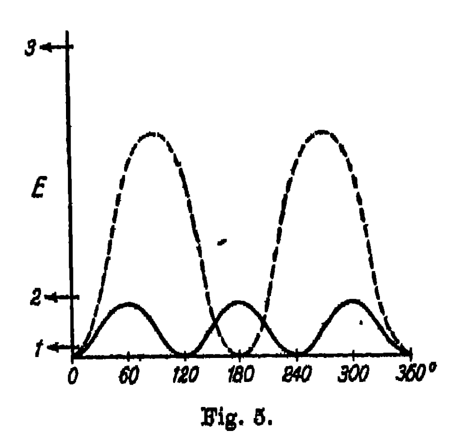


Fig. 5.

wird nur eine symmetrische Torsionsschwingung möglich sein, die insoweit sie erregt ist — die Wärmemenge 2 Kal. aufnimmt. D Gleichgewichtszustand des Äthans wird, da sich die Wassersto atome abstoßen, derjenige sein, wo die beiden Hälften um 6 versetzt stehen. Wird kT größer, so wird die Schwingung in ei zuckende Rotation ubergehen können (Pfeil 2) und schließli bei hohem kT zu einer praktisch gleichförmigen Rotation werde die als Drehung zweier voneinander unabhängiger Teile ebenfa die Wärme 2 Kal. aufnimmt. Über die innermolekulare Dampfu dieser und ahnlicher Drehungsbewegungen ist nichts bekann In flussiger Umgebung wird in vielen Fällen fur diese Bewegung die äußere Reibung der Molekulteile am Lösungsmittel maßgeben sein und diesen Bewegungen unter diesen Umständen einen aperi dischen Charakter verleihen.

Nur quantitativ verschieden werden die Verhaltnisse bei C_2H sein (s. gestrichelte Kurve). Die Isolierbarkeit von Cis-Tran Isomeren bedeutet, daß der Berg bei 90° Azimut relativ sehr hoch is Für die einfachsten Derivate von C_2H_4 wären Messungen der the mischen Umlagerungsgeschwindigkeit erwunscht, um die Höhe d Energieberges quantitativ abzuschätzen Fur verwickeltere Der vate (Maleïn-Fumarsäure) liegen Beobachtungen von Højendahl vor, die eine merkliche Geschwindigkeit der thermischen Umsetzun schon bei 150° ergeben. Fur die Aktivierungswärme ergab sic ein Wert von 15,8 Kal.

Einführung von größeren Gruppen in das Äthan kann di Kurve der Fig. 5 stark verändern, hauptsächlich je nachdem, o eine Gruppe auf eine andere anziehend oder abstoßend wirkt un wie groß die Schwankungen der Kurve im Vergleich zu kT sind

Ob man es bei einem großen Dipolmolekül mit dem natür lichen Moment des gesamten kinetischen Moleküls zu tun ha oder mit ideal entkoppelten Einzeldipolen des Gesamtmoleküls kann man, wie oben schon gesagt, uberzeugend wohl nur an de Anomalien des Zwischenzustandes erkennen. Hierfür liegt aller dings heute noch kein einziges durchgearbeitetes Beispiel vor. Di Erfahrung muß erst zeigen, wo bei den einzelnen Stoffen das i Frage kommende Temperaturgebiet liegt.

1) Kr. Højendahl, Journ. Phys. Chem. 28, 758. 1924.

Zusammenfassend muß bemerkt werden: die Gesetze, nach denen der wirkliche Aufbau der aliphatischen Moleküle, isoliert oder in Lösung, geschieht, bedurfen noch genauerer quantitativer Erforschung. Die heuristische Wichtigkeit der üblichen Aufbauregeln von klassisch-stereochemischen Molekülmodellen, an denen Isomerien in Übereinstimmung mit der chemischen Erfahrung abgezählt werden können, wird nur in dem Sinne berührt, daß der Zusammenhang der Isomerien mit den wirklich vorhandenen Formen von einem allgemeineren Standpunkte aus aufgefaßt werden muß. Das vorliegende, mit physikalischen Methoden erarbeitete Material über den wirklichen Aufbau aliphatischer Moleküle zeigt in mehrfacher Hinsicht so starke Abweichungen von den klassischen Modellen, daß an der Notwendigkeit einer umfassenderen geometrischen Grundlage fur eine befriedigend genaue Beschreibung des Molekülbaus nicht mehr gezweifelt werden darf. Auch bei der Gruppe $C\alpha_4$ decken sich Erfahrung und Forderungen der klassischen Stereochemie nur unter Zwang man muß das Prinzip der freien Drehbarkeit teilweise anwenden und gleichzeitig teilweise leugnen. Andererseits muß auch bei den allgemeineren geometrisch-stereochemischen Betrachtungen die Möglichkeit der gegenseitigen Entkopplung von größeren Molekülteilen im Auge behalten werden, ein Vorgang, der in gewisser Hinsicht einem innermolekularen Schmelzen ähnelt. Es kann noch kein scharfes methodisches Mittel angegeben werden, womit der praktisch vollständig entkoppelte Zustand eines Moleküls gegenüber dem geordneten Zustande erkannt werden kann. Oft kann die Kritik zur Klärung der Frage beitragen, ob der absolute Wert des Gesamtmomentes für den einen oder den anderen Grenzzustand wahrscheinlicher ist. Der Zwischenzustand — Übergang vom geordneten zum entkoppelten Zustand — zeigt eigentümliche Anomalien und sollte in zweifelhaften Fällen aufgesucht werden. Man wird derart aus einer sachgemäßen Kritik beobachteter Orientierungspolarisationen Schlüsse auf das Vorhandensein innerer Felder in größeren Molekülen und auf den Grad ihrer thermischen Auflockerung ziehen können, ein weiteres Beispiel für die Fruchtbarkeit der modernen Theorie der dielektrischen Polarisation, die schon so viele Fragen des Molekülbaues entscheidend fördern konnte.

Theoretische Bemerkungen zur Frage des elektrischen Momentes und der Gestalt von Molekeln

Von

F. Hund, Leipzig.

Mit 3 Figuren.

Es mag auffallend erscheinen, daß die theoretische Behandlung von Molekeln nach der Quantenmechanik bisher noch keine quantitativen Ergebnisse über Dipolmoment und Gestalt von Molekeln gebracht hat. Die Aufgabe laßt sich namlich einfach formulieren; sie fuhrt aber schon in einfachen Fallen zu sehr mühsamer Rechnung. Wenn ich also als theoretischer Physiker eine Bemerkung zu den hier besprochenen Fragen machen darf, so kann ich zunächst nur an die alten lang bekannten groben qualitativen Vorstellungen erinnern. Anschließend daran erlaube ich mir, einen Punkt zu beruhren, wo die neue Quantenmechanik eine qualitative Anderung in der Auffassung der Gestalt eines Molekel gebracht hat.

Grob qualitativ lassen sich die Eigenschaften einer Anzahl Molekeln durch die Vorstellung verstehen, daß sie aus Ionen bestehen. Da die Erfahrung zeigt, daß die Molekeln sich gegen Änderungen der Abstände ziemlich steif verhalten, genügt es, neben den Coulombschen Kräften, die von den Ladungen herrühren, rasch mit der Entfernung abnehmende Abstoßungskräfte einzufuhren oder die Ionen einfach als starre Kugeln zu betrachten. Die Grenze, die dieser rohen Vorstellung gesetzt ist, wurde wesentlich hinausgeschoben durch die (quantitativ von Born und Heisenberg eingefuhrte) Berucksichtigung der Polarisation der Ionen; wir berücksichtigen sie durch die Annahme, daß im elektrischen Feld $\mathfrak{E}$ im Ion ein Dipol $\alpha\,\mathfrak{E}$ induziert wird. Ein Ion hat also jetzt (Bild der starren Ionen) nur drei Eigenschaften: eine Ladung Z, einen Radius R und eine Polarisierbarkeit α. α mißt die Ver-

schieblichkeit der Elektronen im Ion; wäre das Ion eine Metallkugel, so wäre $\alpha = R^3$; ware es eine dielektrische Kugel, so wäre $\alpha = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} R^3$.

Wir können diese einfache Vorstellung bis zu einem gewissen Grade auch auf Molekeln anwenden, deren Bausteine von freien Ionen schon erheblich abweichen. Eine Reihe von Atomen (F, Cl, Br, J, O, S ...) haben die Eigenschaft, beim Eintritt in Molekeln Elektronen anderer Partner zu sich zu ziehen; sie machen die Molekeln zu polaren Molekeln; die Kraftverhältnisse sind in der fertigen Molekel qualitativ gleichartig einem aus Ionen bestehenden Gebilde.

Gehen wir von leichten zu schweren Ionen über, so nimmt die Polarisierbarkeit[1]) rascher zu als R^3; J^- hat ein etwa 7- bis 8mal so großes α als F^-, die Volumina verhalten sich etwa wie 1 : 5.

Dies erklärt[2]) die bekannte Tatsache, daß bei Molekeln, deren Moment von einem Halogen herrührt, das Moment kleiner wird, wenn man F der Reihe nach durch Cl, Br, J ersetzt. Bei konstantem $\frac{\alpha}{R^3}$ ware das Moment aus Dimensionsgründen proportional R. Die Abnahme der Momente bei Zunahme der Größe des Anions macht ferner die Neigung der Molekeln mit kleinem Anion (HF, H_2O) zu Assoziationen verständlich. Idealisieren wir die Einzelmolekeln durch Kugeln vom Radius R und dem festen Moment p, so ergibt die Hintereinanderschaltung zweier solcher Dipole die Energie $\frac{p^2}{4 R^3}$; andere vernachlässigte Krafte können die Assoziation verhindern; diese wird aber um so eher eintreten, je größer p und je kleiner R ist, aus beiden Gründen also bei Vorhandensein von kleinem Anion. Eine weniger grobe Idealisierung erhält man, wenn man die Einzelmolekeln aus kugeligen Ionen aufbaut und dann nach der Gleichgewichtsanordnung und Energie von Molekelgruppen fragt. Auch dann begünstigt großer Dipol bei kleinen Dimensionen die Assoziation.

---

1) K. Fajans u. G. Joos, Zeitschr. f. Phys. **28**, 1, 1924. M. Born u. W. Heisenberg, Zeitschr. f. Phys. **28**, 388, 1924.

2) Über diesen Zusammenhang vgl. L. Ebert, Zeitschr. f. phys. Chem. **114**, 430, 1925.

Die Vorstellung vom polarisierbaren Ion macht auch die Gestalt[1]) einiger einfacher Molekeln verständlich. Idealisieren wir die H_2O-Molekel durch ein O^{--}-Ion mit zwei H-Kernen, so wird im O-Ion kein Dipol induziert, wenn die H-Kerne auf verschiedenen Seiten des O-Ions stehen, so daß die Mittelpunkte der drei Ionen auf einer Geraden liegen. Bei einer Winkelstellung jedoch entsteht stets ein Dipol im O-Ion, bei hinreichend großem α des O-Ions ist dann die Gleichgewichtsanordnung eine gewinkelte. Mit der gleichen Überlegung wird die Pyramidenform von NH_3 verständlich. Für eine quantitative Berechnung des Winkels am O bzw. N ist die Vorstellung zu grob. Neue spektroskopische Arbeiten[2]) uber NH_3 zeigen, daß NH_3 eine flache Pyramide ist (Fig. 1).



Fig. 1.

Bei Molekeln, bei denen das in der Einzahl vorhandene Ion wenig und die mehrfach vorhandenen Ionen stärker polarisierbar sind, ergibt die Idealisierung durch Ionen die regelmäßigste Anordnung als Gleichgewicht. CO_2 wird ein Stab, das CO_3-Ion ein gleichseitiges Dreieck mit C in der Mitte. Die Gestalt von CH_4 läßt sich mit entsprechenden Mitteln theoretisch nicht vorhersagen, da die CH-Bindung nur geringe Polarität zeigt Ein Gebilde aus C^{----} mit hinreichend großer Polarisierbarkeit und vier H^+-Ionen gäbe eine quadratische Pyramide mit dem C an der Spitze[3]); ein Gebilde aus C^{4+} und vier H^--Ionen gäbe ein reguläres Tetraeder mit C im Mittelpunkt. Mit dem elektrischen Moment null ist unter diesen und den zugehorigen Übergangsfällen nur verträglich das reguläre Tetraeder mit C im Mittelpunkt. Bei

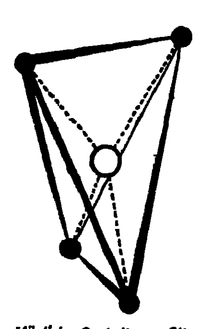


Fig. 2.

1) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. **31**, 81, **32**, 1, 1925; Phys. Zeitschr. **26**, 682, 1925.

2) E. F. Barker, Phys Rev. **33**, 684, 1929; vgl. auch R. M. Badger u. C. H. Cartwright, Phys. Rev. **33**, 692, 1929.

3) V. Guillemin, Ann. d. Phys. **81**, 173, 1926. A. E. van Arkel u. J. H. De Boer, Physica **7**, 354, 1927.

Berücksichtigung von induzierten Quadrupolmomenten sind noch andere Formen ohne elektrisches Moment möglich, z. B. die in Fig. 2 dargestellte Gestalt (die Mittelpunkte der H sind vier der acht Eckpunkte einer quadratischen Säule mit dem C in der Mitte, die Säule kann auch breiter sein als hoch) Das ultrarote Spektrum des CH_4 scheint mit dem regulären Tetraeder nicht vereinbar[1]).

Die neue Quantenmechanik erlaubt im Prinzip alle Eigenschaften eines Gebildes zu berechnen, das aus einer gegebenen Anzahl von Kernen mit gegebenen Ladungen und aus einer gegebenen Anzahl von Elektronen besteht. Wegen der Korrespondenz der Eigenschaften quantenmechanischer und klassischer Systeme behalten die oben erwähnten groben Vorstellungen weitgehend ihren Sinn. Natürlich ist es Aufgabe der quantenmechanischen Behandlung, die oben der Erfahrung entnommene Voraussetzung, daß gewisse Molekeln polar und F, Cl, Br, J, O, S ... negative Pole werden, durch Rechnung abzuleiten. Diese Rechnungen sind vorläufig noch nicht durchgeführt.

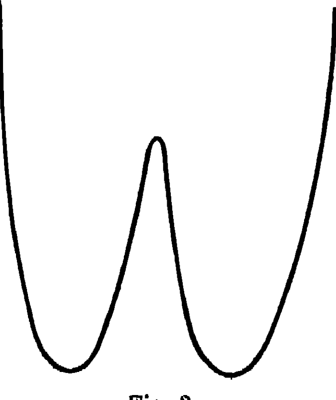


Fig. 3.

An einer Stelle, die mit unseren Fragen zusammenhängt, bringt die neue Quantenmechanik eine qualitative Änderung der Auffassung. Bei Molekeln mit mehr als drei Kernen, die im Gleichgewicht nicht in einer Ebene liegen, hat die für die Schwingungen gültige potentielle Energie zwei gleichtiefe Minima. Dadurch entsteht eine andere Mannigfaltigkeit von Zuständen und Frequenzen, als man aus den klassischen Eigenschaften zunächst erwartet hat[2]). Ein einfaches Analogon, das schon das Wesentliche zeigt, ist die Bewegung einer einzigen Partikel auf einer Geraden mit einer potentiellen Energie $U(x)$,

1) S. Fußnote 3 auf der vorhergehenden Seite.

2) F. Hund, Zeitschr. f. Phys. 40, 742, 43, 805, 1927. Die klassischen Schwingungen für die Systeme mit den wichtigsten vorkommenden Symmetrien finden sich bei C. J. Brester, Kristallsymmetrie und Reststrahlen, Diss. Utrecht 1923.

die eine in x gerade Funktion mit zwei gleichen Minima ist (Fig. 3
Während im klassischen Fall, solange die Gesamtenergie klein
ist als die Potentialschwelle zwischen den beiden Gleichgewicht
lagen, die Bewegung entweder in der Umgebung der linken Gleic
gewichtslage bleibt oder in der Umgebung der rechten, kann i
quantentheoretischen Fall eine einmal im linken Gebiet festg
stellte Partikel nach einiger Zeit im rechten Gebiet gefunden we
den. Die Wahrscheinlichkeit dafur ist sehr gering, wenn d
Potentialschwelle sehr hoch ist.

Ein Beispiel einer Molekel mit zwei Gleichgewichtslage
gleicher Energie ist NH_3. Die daraus folgende größere Mannig
faltigkeit der quantentheoretischen Frequenzen scheint exper
mentell festgestellt zu sein[1]). Andere Beispiele sind die Molekeln
bei denen ein C-Atom an vier ungleiche Atome oder Gruppen ge
bunden ist. Die Existenz optischer Isomeren scheint zunachst in
Widerspruch zu stehen mit der Tatsache, daß ein Quantenzustan
stets aus Bewegungen in der Nähe beider Gleichgewichts-Anord
nungen — Rechts- und Links-Anordnungen — gemischt ist und da
jede Rechtsanordnung einmal in eine Linksanordnung übergehe
muß. Eine Abschätzung der mittleren Verweilzeiten in der Rechts
oder Links-Anordnung ergibt unter plausiblen Annahmen Zeiten
die sehr empfindlich von diesen Annahmen abhängen und zwische
Zeiten von der Größenordnung von Schwingungszeiten der Moleke
und von der Größe geologischer Zeiträume liegen können. Diese
Übergang der Rechts- in die Links-Anordnung und die damit be
dingte Razemisierung findet auch beim absoluten Nullpunkt der Tem
peratur statt. Wir können Fälle erwarten, wo nach der Struktur
formel optische Isomeren möglich sind, aber auch bei beliebi
tiefer Temperatur nicht hergestellt werden können. Der Fall be
NH_3 läßt erwarten, daß bei Verbindungen NABC die Razemisie
rungsgeschwindigkeit äußerst kurz ist (ultrarote Frequenz).

In Fällen, wo eine Molekel zwei oder mehr Gleichgewichts
Anordnungen nahezu gleicher Energie hat, ist ähnliches zu erwarten
Es kann vorkommen, daß Isomere, die geometrisch möglicl
sind, nur ganz kurze „Lebensdauer“ haben, auch bei tiefe
Temperatur.

---

1) E. F. Backer, l. c.

Dipolmoment und Reaktionsgeschwindigkeit

Von

W. Hückel, Freiburg i. Br.

Mit einer Figur.

Die Vermutung, daß zwischen Dipolmoment und Reaktionsgeschwindigkeit unter gewissen Voraussetzungen leicht erkennbare Beziehungen bestehen können, ergibt sich aus der Betrachtung eines einfachen Grenzfalles. In einem aus zwei starren Ionen aufgebauten Molekül hat man das Modell eines Dipols. Bei allen Reaktionen, die nicht das Molekül als Ganzes eingeht, sondern die als Umsetzungen der Ionen erscheinen, muß zuvor das Molekül unter Aufwendung der Ionisierungsenergie ionisiert werden. Die Geschwindigkeit solcher Reaktionen ist also, wenn die fertig gebildeten Ionen praktisch momentan weiterreagieren, durch die Häufigkeit (k) des Ionisierungsvorgangs bedingt, die durch dessen Aktivierungsenergie (q_i) gegeben ist: $k \backsim e^{-\frac{q_i}{RT}}$; unter der Voraussetzung, daß primär keine angeregten Ionen entstehen, ist q_i die Ionisierungsarbeit, die für Ionen mit der Ladung (e) im Abstand (r) beträgt:

$$q_i = \frac{e^2}{r}$$

beziehungsweise in einem Lösungsmittel mit der Dielektrizitätskonstante $D : q_i = \frac{e^2}{D \cdot r}$. Je stärker die Aufladung der Ionen und je kleiner der Abstand, desto seltener ist die Ionisierung.

Der Versuch liegt nahe, diese für streng heteropolare Verbindungen geltenden Überlegungen auch auf solche homöopolare Verbindungen anzuwenden, bei denen der Dipolcharakter die Fähigkeit zur Ionisierung andeutet. Zur Zeit, als man die Wasserstoffverbindungen noch als streng heteropolar behandeln zu dürfen



glaubte, hat Kossel[1]) diesen Versuch unbewußt bei der Deut
der Stärke der Säuren gemacht. Als Maß für die Häufigkeit
Ionisierungsvorgangs sieht Kossel die Dissoziationskonstante
— inwieweit dies erlaubt ist, davon später — und findet da
vielen Fällen qualitativ mit der Erfahrung übereinstimmende
gebnis: Je stärker die Aufladung der Ionen und je kleiner
Abstand, desto geringer ist der Dissoziationsgrad. Für gleichst
aufgeladene Ionenpaare geht also die Stärke der Säuren
Dipolmoment parallel. Anwendung finden die Kosselschen Ül
legungen beim Vergleich der Komplexverbindungen mit Ver
dungen, die nur elementare Ionen enthalten; so wird z. B.
schwache Fluorwasserstoffsäure H_2F_2 durch SiF_4 zur star
Kieselfluorwasserstoffsäure $H_2(SiF_6)$ (oder richtiger $[H_3O]_2[Si$
da die Säure nicht wasserfrei zu erhalten ist) und das schwa

Wasser H_2O durch $AuCl_3$ zur starken Säure $[H_3O]\left[Au{Cl_3 \atop OH}\right]$. A

wie schon Kossel betonte, wirkt sich bei der Komplexbild
nicht nur der größere Abstand der positiven und negativen Lad
auf die Leichtigkeit der Ionisierung aus, sondern auch die Stabil
der komplexen Ionen, die ihrerseits von Ladung und Größe
von Kossel als Ion gedachten Zentralatome abhängt. Wie
späteren Untersuchungen von Fajans[2]) über die Moleku
refraktion der komplexen Ionen zeigen, sind die Elektronenhü
der peripheren Atome in Komplexionen weniger stark deformier
als wenn die gleichen Atome als selbständige Ionen auftre
d. h. mit anderen Worten, daß die komplexen Verbindungen stre
heteropolar sind, als die Verbindungen erster Ordnung. Neben
Abstand der geladenen Ionen kommt also als zweiter wesentli
Faktor die Festigkeit der Elektronenbindung in den einzel
Ionen als ausschlaggebend für die Ionisierungsarbeit in Betra
Mit Berücksichtigung dieses zweiten Faktors hat man aber gle
zeitig den Weg beschritten, der von dem Grenzfall der sta
Ionen zu den homöopolaren Dipolmolekülen führt.

Bei der Komplexbildung wirken die beiden Faktoren: V
größerung der Abstände und Verringerung der Deformierbar
in gleichem Sinne verkleinernd auf die Ionisierungsenergie. So l

1) Ann. d. Phys. 49, S. 229, 1916.
2) Natw. 11, S. 165, 1923.

wie Meerwein[1]) gezeigt hat, die Kosselsche Überlegung bei zahlreichen Reaktionen, die primär auf der Bildung von Ionen beruhen, in Übereinstimmung mit der Erfahrung eine erhebliche Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit infolge von Komplexbildung erwarten. Ebenso stimmt der auf Grund der Dielektrizitätskonstanten vorauszusehende Einfluß des Lösungsmittels wenigstens in großen Zugen

In einer Übersicht seien einige der Beobachtungen[2]), aus denen Meerwein seine Schlüsse herleitet, zusammengestellt. Es handelt sich um die Razemisierung des Isobornylchlorids, bei der eine Ionisierung mit nachfolgender Wanderung des Chlors stattfindet

viel langsamer als

und um die Umlagerung Camphenhydrochlorid-Isobornylchlorid.

(durch die Länge der Striche wird die Größe des Abstandes angedeutet.)

Einfluß des Lösungsmittels.
Umlagerungsgeschwindigkeit des Camphen-Hydrochlorids.

	Bei 20⁰ k	Diel. Konst.
Nitromethan	0,378	40,4
Acetonitril	0,124	36,4
Nitrobenzol	0,0397	34,0
Benzonitril	0,0396	26,0

1) Ann. 455, 227, 1927. Ber. 61, 1840, Anm. 3, 1928.

2) Meerwein u. van Emster, Ber. 53, 1815, 1920; 55, 2500, 1922. Meerwein u. Montfort, Ann. 435, 207, 1925.

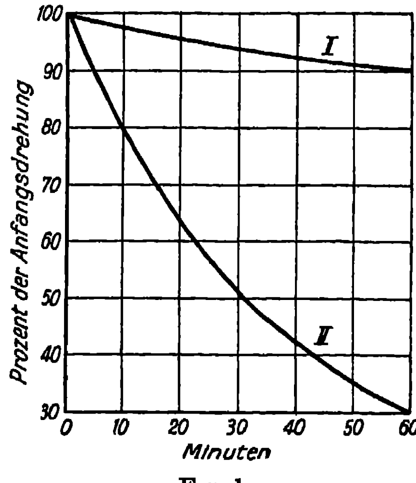


Fig. 1.

	Bei 40° k	Diel Konst.
Anisol	0,0247	4,35!
Brombenzol	0,0184	9,82
Bromäthyl	0,0149	9,70
Chlorbenzol	0,0123	5,57
Benzol	0,00396	2,25
Petroläther	0,000617	1,80
Äther	sehr klein	4,63!

Es liegt nun nahe, die Vorstellungen, die man für die Ionisierungsvorgänge mehr oder weniger polarer Verbindungen entwickelt hat, auch bei Vorgängen anzuwenden, bei denen es sich um keine primäre Ionisierung handelt. Dabei würde es sich dann nicht um Überfuhrung einer Substanz in eine andere mit größerem Abstand der mehr oder weniger stark deformierten Ionen handeln, sondern um eine Änderung des Dipolmomentes einer Bindung durch Influenz infolge innermolekularer elektrischer Feldwirkung, oder durch Assoziation eines zweiten Dipols Meerwein hat von diesem Gesichtspunkt aus einige Reaktionen zu untersuchen begonnen, bei denen sich diese Betrachtungsweise bereits bewährt hat; aber die Arbeiten sind noch nicht weit genug vorgeschritten, um hier ausführlich behandelt werden zu können.

Die skizzierten Gedankengänge zeigen, wie man dazu kommt, Zusammenhange zwischen Dipolmoment und Reaktionsgeschwindigkeit zu suchen Sie zeigen aber auch gleichzeitig eine Grenze, über die hinaus bei diesem Suchen keine einfachen Beziehungen zu erwarten sind. Sobald man nämlich Verbindungen vergleicht, in denen die Bindung der miteinander verglichenen polaren Gruppen sehr verschiedene Festigkeit der Elektronenhülle besitzt, wird man nicht mehr damit rechnen dürfen, daß jedesmal einer größeren Entfernung der Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen eine kleinere Aktivierungsenergie entspricht. Man kann daher zunächst nur solche Verbindungen vergleichen, in denen die miteinander verbundenen polaren Atomgruppen jeweils angenähert die gleiche Festigkeit der Elektronenbindungen besitzen, also z. B. O—H in C<(O—H)(O) in allen Karbonsäuren untereinander, aber nicht mit arom. C—O—H in Phenolen; aliph. C—Cl untereinander, aber nicht mit arom. C—Cl (diese wieder nur untereinander) oder mit aliph. C—J.

Ferner erhebt sich die Frage, wie weit man die Vergleiche auch auf Reaktionen ausdehnen darf, die keine Ionenreaktionen sind. Darüber läßt sich zunächst nur soviel sagen, daß es wenigstens Reaktionen sein müssen, die mit dem polaren Charakter der Bindung in Zusammenhang stehen, also z. B. Hydrolyse von Halogenverbindungen oder Estern, nicht aber etwa Reduktion von Halogeniden mit Wasserstoff.

In welcher Weise man nicht bei Vergleichen vorgehen darf, sei durch einige einfache Beispiele belegt. Daß bei verschieden stark deformierbaren Atombindungen Dipolmoment und Reaktionsgeschwindigkeit nicht parallel gehen, zeigt sich bei der Hydrolyse der Halogenide CH_3Cl, CH_3Br, CH_3J, deren Geschwindigkeit (ebenso wie die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Umsetzung mit $AgNO_3$ oder mit Metallen) in der angegebenen Reihe zunimmt, während die Dipolmomente abnehmen (CH_3Cl = 1,89, CH_3Br = 1,82, CH_3J = 1,66). Obwohl also z. B. im Jodmethyl die Elektronen weiter vom Schwerpunkt der Jodatome weggezogen sind als im Chlormethyl vom Chloratom, ist es reaktionsfähiger und bildet leichter ionogenes Jod, weil die C—J-Bindung infolge

geringerer Festigkeit der Bindungselektronen (wie sich aus de Vergleich der Molrefraktionen ergibt) leichter beeinflußbar ist a die C—Cl-Bindung.

Daß man nicht beliebige Reaktionen zum Vergleich hera ziehen darf, ergibt sich schon aus der Tatsache, daß ein und diesel Reihe von Verbindungen gegenuber verschiedenen Reagenzi unter Umständen gerade entgegengesetzt gerichtete Gänge d Reaktionsgeschwindigkeiten zeigen. So werden z. B. diejenig kernsubstituierten Benzylbromide (X) ⬡—CH_2Br, die schw hydrolysiert werden zu (X) ⬡—CH_2OH, leicht durch Zin Eisessig reduziert zu (X) ⬡—CH_3 und umgekehrt.

Schließlich ist noch ganz allgemein zu fragen, inwieweit d Geschwindigkeitskonstante (k) einer Reaktion durch die Aktivi rungsenergie — denn nur fur diese läßt sich ein Zusammenha mit dem Dipolmoment erwarten — gegeben ist. Nach der ang nähert geltenden Formel: $k = \alpha \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$[1]) bestimmt nun neben d Aktivierungsenergie der ebenfalls von der Konstitution abhängi Faktor α, die sog. Aktionskonstante, die Reaktionsgeschwindi keit. Man darf deshalb nicht, wie es häufig geschieht, einfach d gemessenen k-Werte zum Vergleich heranziehen, sondern muß d Einflusse von q und α trennen. Leider ist dies nur in seltene Fällen möglich, weil die zur Berechnung von q und α erforderliche Temperaturkoeffizienten nur für wenige Reaktionen bekannt sin

Zusammenfassend ist also zu sagen, daß der Versuch gerech fertigt erscheint, bei Dipolmolekulen fur Ionisierungsvorgänge, so wie für Reaktionen mit heteropolaren Verbindungen bzw. au gesprochenen Dipolmolekulen oder Ionen nach Zusammenhange zwischen Aktivierungsenergie und Moment zu suchen; Vorau setzung dabei ist, daß es sich um Reaktionen von Dipolbindunge mit ungefähr gleicher „Deformierbarkeit“ handelt.

Eine unmittelbare Prufung der zu erwartenden Beziehunge begegnet verschiedenen Schwierigkeiten. Einmal sind, wie bereit

1) Ber. 61, 1517, 1928.

erwähnt, erst fur wenige Reaktionen die Aktivierungsenergien bekannt und auch die Messung der Dipolmomente ist nur an wenigen fur die Problemstellung geeigneten Verbindungen vorgenommen. Es kommt hinzu, daß man nicht das Moment einer Bindung allein messen kann, sondern das Moment eines Molekuls, und wenn mehrere Bindungen polaren Charakters vorhanden sind, kann man unter Umstanden aus der Messung des Gesamtmoments nicht genugend sichere Schlüsse ziehen. Aus diesen Grunden kann man die Prüfung der Beziehungen bisher im wesentlichen nur indirekt gestalten.

Es gibt da zwei Wege. Man uberlegt, welche Einflüsse auf das Moment einer bestimmten Bindung man theoretisch von bestimmten Substituenten zu erwarten hat und prüft, ob mit zu erwartender Vergrößerung des Momentes (die man direkt nicht messen kann) eine Verkleinerung der Aktivierungsenergie einhergeht und umgekehrt. Oder man schließt aus Aktivierungsenergien auf bestimmte Abstufungen in den Polaritäten der Bindungen und sieht zu, ob sich diese Abstufungen mit Momenten vereinbaren lassen, die man durch Kombination geeigneter gemessener Momente errechnet.

Der erste Weg ist gangbar, wenn es sich nur um einen Einfluß entfernter Substituenten auf das Moment einer bestimmten Bindung handelt, der in einer elektrostatischen Feldwirkung besteht Diese äußert sich darin, daß die Elektronen der Dipolbindung verschoben werden; diese Verschiebung kann entweder zu einer Vergrößerung oder Verkleinerung des ursprunglichen Momentes führen. Es lagert sich also ein induzierter Dipol verstarkend oder schwachend über den ursprunglich vorhandenen. (Eine Verschiebung des abgeschirmten Atomkerns wird in erster Annäherung vernachlässigt werden dürfen).

An deformierenden elektrostatischen Feldeinflüssen innerhalb des Moleküls können vorkommen die Wirkungen freier elektrischer Ladungen, z. B. in den Anionen der sauren Ester oder in den einfach geladenen Anionen der Dikarbonsäuren; ferner die Feldwirkung eines Dipolfeldes auf ein anderes. Die Felder nicht polarer Molekülteile werden nur in Ausnahmefällen das Moment eines Dipols durch Elektronenverschiebung verändern und können daher hier außer acht bleiben; ihre Wirkung ist, wo sie sich bemerkbar

macht, im wesentlichen eine andere und besteht in einer „Ab schirmung“ des Dipolfeldes

Eine freie negative Ladung wird die Elektronen abstoßen Ist das freie, bei den Reaktionen in Umsatz tretende und in der Reaktionsprodukten als Ion erscheinende Ende des Dipols positiv so werden die Elektronen nach diesem freien Ende hin verschoben der Dipol wird schwächer und die Abspaltung des positiven Be standteils wird eine erhöhte Aktivierungsenergie erfordern, ist das freie Ende negativ, so wird die Abspaltung des als negatives Ion auftretenden Bestandteils erleichtert.

Ein Dipol kann je nach seiner Lage verschiedene Wirkungen ausüben, die sich besonders bemerkbar machen werden, wenn er in großer Nähe des reaktionsfähigen Dipols in besonderer Weise festgelegt ist (z. B in der ortho-Stellung im Benzolkern). Dabei können entweder die gleichgeladenen Enden in Nachbarschaft kommen, dann ist das Feld unausgeglichen und es ist eine kleinere Aktivierungsenergie zu erwarten. Oder es kommen entgegengesetzt geladene Enden einander nahe, das Feld ist in sich ausgeglichen, die Aktivierungsenergie wird dadurch erhöht. Außerdem bewirkt aber die Einführung einer polaren Gruppe noch eine weitere Veränderung in der Elektronenanordnung des Moleküls, sie ruft nämlich eine durch die Atomkette sich fortpflanzende Elektronenverschiebung nach dem negativen Ende des deformierenden Dipols hin hervor. Bei einem freien negativen Ende des reagierenden Dipols, z. B. einer C—Cl-Bindung, wird durch das Abziehen der Elektronen vom Chlor das Moment verkleinert, die Aktivierungsenergie erhöht; bei einem freien positiven Ende, z. B. in der Carboxylgruppe

$$C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$$

erscheint das Moment der reagierenden O—H-Bindung vergrößert und die Aktivierungsenergie herabgesetzt.

Ein umfangreiches experimentelles Material zur Prüfung der zu erwartenden Einflusse liegt in den Dissoziationskonstanten der organischen Säuren vor. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Dissoziationskonstante als Gleichgewichtskonstante nur dann als Maß für die Haufigkeit des Ionisierungsvorgangs anzusehen ist, wenn man annehmen darf, daß der entgegengesetzte Vorgang, die Assoziation, in allen Fällen gleich häufig erfolgt,

unabhängig von der Konstitution. Die zahlreichen Zusammenhänge, die man zwischen Konstitution und Dissoziationskonstanten gefunden hat, scheinen darauf hinzuweisen, daß die genannte Voraussetzung wenigstens in zahlreichen Fällen angenähert Geltung hat.

Die Wirkung einer negativen Ladung auf die Aktivierungsenergie der Reaktion $C\langle{}^{O}_{OH} = C\langle{}^{O}_{O^{\cdot}} + H^{\cdot}$ besteht aber nicht nur in einer Deformation der Carboxylgruppe im Sinne einer erschwerten $H^{\cdot}$-Abspaltung, sondern auch auf dem Festhalten des $H^{\cdot}$-Kerns im elektrischen Felde. Den letzten Einfluß kann man nach Bjerrum[1]) berechnen, wenn der Abstand der negativen Ladung von der Carboxylgruppe bekannt ist. Bei den Anionen der mehrbasischen Säuren, deren Carboxyle sehr nahe stehen, findet man nach Bjerrum eine viel stärkere Erhöhung der Aktivierungsenergie, als man nach dem modellmäßigen Abstand zu erwarten hätte (und errechnet umgekehrt aus dem Verhältnis $k_1 : k_2$, aus dem der Unterschied der Aktivierungsenergie folgt, viel zu kleine Abstände). Bjerrum schreibt dies einem Einfluß durch die Kette zu und berücksichtigt nicht eine unmittelbare elektrostatische Feldwirkung auf das Moment der Carboxylgruppe. Daß aber ein solcher doch wohl das wesentliche ist, geht aus den später von Gane und Ingold[2]) durchgeführten Messungen an substituierten Glutarsäuren hervor, in denen infolge Formänderung der Kette durch Substitution von Wasserstoff mit elektrisch neutralen Alkylgruppen sich die Endglieder der Kette sehr nahe kommen, z. B.:

	$HOOC-CH_2-CH_2-CH_2-COOH$	$(HOOC-CH_2)_2C(CH_3)_2$	$C_6H_{10}(CH_2-COOH)_2$
	Glutarsäure	β, β′-Dimethylglutarsäure	Cyclohexan-1, 1-diessigsäure
k_1	$4{,}6 \cdot 10^{-5}$ (früher 4,7)	$2{,}0 \cdot 10^{-4}$	$3{,}4 \cdot 10^{-4}$
k_2	$5{,}3 \cdot 10^{-6}$ („ 2,9)	$5{,}5 \; 10^{-7}$	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$
r	9,2 (Bjerrum 5,3)	1,57	1,04

1) Zeitschr. f. phys. Chemie 106, 219, 1923.

2) Journ. chem. Soc. 1928, 1594 u. 2267.

Auch hier findet man ähnlich unmöglich kleine Werte für den Al
stand der Carboxyle, wenn man nur den von Bjerrum berechnete
Einfluß annimmt; ein nennenswerter Einfluß durch die Kette i
aber bei der Glutarsäure nicht mehr vorhanden. (Eine ande
mögliche Deutung wäre die, daß man die von Bjerrum benutz
D K. des Wassers bei zu großer Nähe der Carboxyle nicht meh
als gültig ansieht.)

Die Vergrößerung des Momentes der Carboxylgruppe durc
einen Dipol infolge Wegziehens der Elektronen, die sich in eine
Verstarkung des Saurecharakters äußert, ist bereits in ähnliche
Weise von Ostwald aufgefaßt worden und kann daher hier gar
kurz behandelt werden Die Frage, ob die sog. negativierende
Substituenten nur durch die Kette oder auch durch ihr Feld da
Moment verändern, ist noch nicht entschieden. Hier mag der Hinwe
genugen, daß in der Glutarsaurereihe die Erhöhung der erste
Dissozationskonstanten durch die Annaherung des γ-ständige
Carboxyls in der Cyclohexandiessigsäure 3 mal soviel beträgt wi
die Wirkung eines β-ständigen Carboxyls in der Bernsteinsaure
das scheint zum mindesten fur einen unter Umständen erhebliche
Miteinfluß einer elektrostatischen deformierenden Feldwirkun
durch den Dipol zu sprechen.

Alle diese Beispiele der elektrolytischen Dissoziation orga
nischer Säuren sind aber insofern unbefriedigend, als bei ihne
keine Möglichkeit besteht, die Aktivierungsenergien der Ionisie
rungsvorgänge selbst zu messen, vielmehr nur indirekt unter ge
wissen Vorbehalten auf ihre Abstufung aus Gleichgewichtskon
stanten zu schließen ist. Aktivierungsenergien dagegen kennt ma
bei einigen Hydrolysen organischer Halogenide. Allerdings fehle
Messungen bei den einfachen Halogeniden der aliphatischen Reih
vollkommen Deshalb kann man z. B. nicht sagen, ob die groß
Geschwindigkeit der Hydrolyse tertiärer Halogenide auf ein be
sonders großes Dipolmoment zuruckzufuhren ist. Hingegen is
der Einfluß der Substitution im Benzolkern auf die Aktivierungs
energie bei der Hydrolyse des Benzylchlorids von Olivier[1]) aus
führlich untersucht. Alle Substitutionen, die einen zweiten Dipo
ins Molekül hineinbringen, erhöhen die Aktivierungsenergie — wie

1) Rec. Trav chim. Pays-Bas 41, 301, 696, 1922; 42, 516, 775, 1923.

zu erwarten, der entgegengesetzte Effekt wie bei der Ionisierung des Carboxylwasserstoffes· Das Moment der zu hydrolysierenden C—Cl-Bindung wird verkleinert Dagegen verändert der Eintritt der Methylgruppe die Aktivierungsenergie praktisch nicht; der sehr erhebliche Einfluß des Methyls auf die Aktionskonstanten hat mit dem Moment der C—Cl-Bindung nichts zu tun.

	$k_{83} \cdot 10^3$	k_{30} 10^5	q	$\alpha/10^{10}$
Benzylchlorid . . .	15,5	11,1	19950	2,9
o-CH_3	75	55	19850	9,3
m-CH_3	21,6	14,4	20200	5,6
p-CH_3	164	104	20500	67
o-Cl	5,5	—	—	—
m-Cl	3,68	1,52	22200	16
p-Cl	9,6	5,2	21100	8,5
o-Br	4,44	2,36	21150	4,5
m-Br	3,34	1,47	21900	9,6
p-Br	7,8	4,57	20850	5,1
o-J	4,45	2,48	20960	3,4
m-J	3,11	1,52	21500	5,0
p-J	7,4	4,14	20950	5,5
o-NO_2	1,30	0,52	22300	6,6
m-NO_2	1,40	0,63	21800	3,7
p-NO_2	1,15	0,491	22050	4,1
o-COOH	—	—	—	—
m-COOH	3,79	1,89	21400	5,5
p-COOH	2,56	1,21	21600	5,0
o,o'-Br_2	1,87	0,71	22510	13
o,p-Br_2	2,89	1,09	22540	21
m,m'-Br_2	0,84	0,32	22540	6

Eine genauere Betrachtung der Wirkung der Substituenten in den verschiedenen Stellungen des Benzolkerns zeigt eine Gegensätzlichkeit in den Aktivierungsenergien bei der o- und der p-Verbindung einerseits, der m-Verbindung andererseits. Bei Halogen als Substituent ist die Aktivierungsenergie der o- und p-Verbindungen kleiner als bei dem der m-Verbindungen; für Nitroderivate gilt das Umgekehrte. Deshalb geht es nicht an, eine Erklärung hierfür in der verschiedenen Richtung der Momente in o-, m- und p-Stellung zu suchen. Es handelt sich vielmehr um eine Erscheinung, die auch in anderen Fällen, und dort teilweise noch viel

ausgeprägter beobachtet wird, vor allen Dingen bei Substitutionen am Benzolkern und der Reaktionsfähigkeit von Substituenten am Benzolkern. Es zeigt sich in den hierher gehörigen Fällen eine von Nachbaratom zu Nachbaratom abwechselnd zu- und abnehmende Reaktionsfähigkeit der Substituenten, die in Erscheinung tritt, wenn eine polare Gruppe im Molekul vorhanden ist. Man führt diese Tatsache auf eine abwechselnde Polaritat der Bindungen zuruck und nimmt nach dieser Theorie der „induzierten alternierenden Polaritaten" an, daß die erste ins Molekul eingefuhrte polare Gruppe auch andern Bindungen polaren Charakter zu verleihen vermag, der von Atom zu Atom das Vorzeichen wechselt.

Wie dieser polare Charakter zu denken ist, daruber gehen die Meinungen auseinander. Es fragt sich nun, ob sich mit Hilfe der Dipoltheorie eine Entscheidung zwischen den verschiedenen möglichen Auffassungen treffen läßt. Man hat hier also den vorhin erwähnten zweiten Fall, in dem man hypothetisch gemessene Polaritäten mit tatsächlich gemessenen Momenten zu vergleichen hat.

Die Vorstellungen, die uber die Art der induzierten alternierenden Polaritäten entwickelt werden, seien an einigen Beispielen kurz erläutert. Den ersten Ansatz zu einer solchen Theorie hat Vorländer gemacht, der sie die Theorie der elektrischen Gegensätze genannt hat. Vorlander[1]) nimmt an, daß in einem substituierten Benzol die einzelnen Atome Ladungen tragen, deren Vorzeichen durch die Natur der eingetretenen Substituenten bestimmt wird, z. B.:

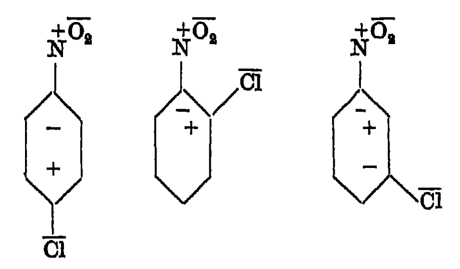
Die Größe der elektrischen Spannung stellt er bildlich durch die Länge der Striche dar. Daß er unter diesen Spannungen der Bindungen das versteht, was man heute ein Dipolmoment nennt, geht aus der von ihm gegebenen Nebeneinanderstellung Salz — Säure — Ester hervor, die er folgendermaßen schreibt[2]):

1) Ber. 37, 1646, 1904; Ber. 52, 263, 1919. 2) Ber. 58, 118, 1928.

CH_3COO . . . . Na
CH_3COO . . H
CH_3COO . . C_2H_5.

Die geringste Aktivierungsenergie bei der Substitution brauchen die am stärksten positiv geladenen Wasserstoffatome, die sich z. B. mit Br_2 zu HBr, mit HO—NO_2 zu H_2O verbinden. Sie stehen in Nitrobenzol in *m*-, im Chlorbenzol in *o*- und *p*-Stellung.

In engem Zusammenhang stehen damit die abnormen Reaktionsfähigkeiten gewisser sonst reaktionsträger Substituenten, die auftreten, wenn sie in Stellungen mit besonders großem elektrischem Gegensatz kommen, z. B. Chlor in *o*- und *p*-Chlornitrobenzol, aber nicht im *m*-Chlornitrobenzol.



Der Auffassung von Vorländer steht eine besonders von Lapworth und Robinson vertretene Deutung gegenüber. Danach soll kein festes Moment im Molekül durch Einführung einer polaren Gruppe induziert werden, sondern ein solches erst bei den während der Reaktion auftretenden gestörten Zuständen auftreten[1]). Die Wirkung der polaren Gruppe auf die Bindungen im ungestörten Molekül soll vielmehr in einer abwechselnden Lockerung der Elektronen an den positiv und eine Verfestigung an den negativ bezeichneten Atomen bestehen.

Eine befriedigende theoretische Begründung hat sich bisher weder für die eine noch für die andere Vorstellung geben lassen.

Die Vorländersche Hypothese von der Induzierung von Dipolmomenten, die die polare Natur der C—Cl-Bindung z. B. verstärken (in *o*- und *p*-Chlornitrobenzol) oder schwächen (in der *m*-Verbindung) können, sollte sich durch Vergleich der Momente geeigneter Verbindungen prüfen lassen. Wenn tatsächlich im

1) Allan, Oxford, Robinson, Smith, Soc. 1926, S. 404, Anm. 1.

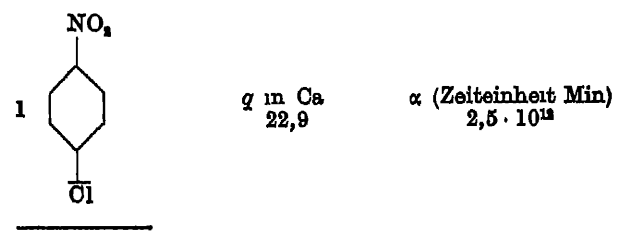
p-Nitrochlorbenzol das Moment der C—Cl-Bindung größer ist als im Chlorbenzol, und umgekehrt die Wirkung des Chlors eine Veränderung des Momentes der $C{-}N\begin{smallmatrix}=O\\ =O\end{smallmatrix}$-Bindungen hervorruft, darf man für das Dipolmoment des *p*-Nitrochlorbenzols keine einfach vektorielle Additivität der Momente von Nitrobenzol und Chlorbenzol (die wegen der gleich geladenen Enden hier subtrahiert werden müssen) erwarten. Da nach Vorländer bereits im Nitrobenzol und Chlorbenzol die *p*-Wasserstoffatome verschieden polar induziert sind, mißt man mit den Momenten dieser Verbindungen überdies nicht die Momente der Nitrogruppe und des aromatisch gebundenen Chlors, sondern die Momente in Kombination mit den induzierten Momenten der *p*-ständigen C—H-Bindung (die Momente der C—H-Bindung in *o*- und *m*-Stellung kompensieren sich in erster Annäherung). So wird beim Nitrobenzol und ebenso beim Phenol ein zu kleines, beim Chlorbenzol ein zu großes Moment für die Dipolgruppe vorgetauscht — wenn die Vorländersche Hypothese richtig ist. Tatsächlich lassen sich auch die Momente *p*-substituierter Verbindungen nicht etwa durch Vektoraddition berechnen, wenn nicht die *p*-Substituenten gleich sind. Eine Deutung mit Hilfe der durch die Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeit nahegelegten Theorie der induzierten Polaritäten erscheint wahrscheinlicher als die Annahme einer Winkelstellung der *p*-Substituenten, die Højendahl diskutiert, also etwa:

NO_2 / Cl

Freilich wird die Erhöhung der Reaktionsfähigkeit z. B. des Chlors im *p*-Nitrochlorbenzol wohl nicht lediglich auf eine Veränderung des Moments zurückzuführen sein, sondern auch die Robinson-Lapworthsche Hypothese über die Lockerung von Elektronen an den positiven Atomen, die bei Störungen eine Vergrößerung des Dipolmoments bedingt, zu Recht bestehen. Denn wenn man zuerst diese Hypothese als primäre zugrunde legt, so wird die polare Gruppe, die die abwechselnde Lockerung und Verfestigung der Elektronen hervorrufen soll, gleichzeitig infolge ihres Feldes je nach ihrer Lage Elektronen anziehen oder abstoßen und in jedem Falle werden die Elektronen von den Atomen, an denen sie locker sitzen, abgedrängt werden, so daß die Atomschwerpunkte ihren Nachbarn gegenüber positiv geladen erscheinen. Es werden

also Dipolmomente in dem Sinn induziert, in dem sie bei Störungen leicht weiter vergrößert werden können. So lassen sich die Vorländersche Hypothese, die eine Erklärung fur die Abweichungen von der Additivität der Dipolmomente bei der *p*-Substitution liefert und die Lapworth-Robinsonsche Fassung der Theorie der induzierten alternierenden Polaritäten vereinbaren.

Die bisher besprochenen Wirkungen von polaren Bindungen innerhalb des Moleküls auf die Reaktionsgeschwindigkeit machen sich besonders bei aromatischen (und auch ungesattigten) Verbindungen bemerkbar — wohl weil bei der besonderen, im Benzolkern vorliegenden Bindungsart verhältnismäßig leicht eine Polarisation möglich ist. Sie umfassen die Erscheinungen, die man gewöhnlich den „allgemeinen" (general) und den alternierenden Effekt nennt. Neben diesen beiden hat man noch einen dritten Effekt, den sog. ortho-Effekt angenommen, auf den die Ausnahmestellung vieler ortho-Derivate des Benzols zuruckzufuhren sein soll. In der ortho-Stellung sind die Substituenten in räumlicher Nähe zueinander festgelegt, und wenn sie Dipolcharakter haben, werden erhebliche Einflusse infolge der Feldwirkung zustande kommen. Daß solche bei räumlicher Nähe der Dipole vorhanden sind, ist schon bei der Dissoziationskonstanten der Säuren angedeutet worden. Viel klarer als dort lassen sich diese Einflusse bei Reaktionen erkennen, deren Aktivierungsenergie man kennt. Dies ist bei der hydrolytischen Abspaltung von Chlorion durch Natriummethylat bei einigen mehrfach substituierten Nitrochlorbenzolen der Fall. Die Werte für die Aktivierungsenergien q sind aus den Messungen von Holleman[1]) berechnet, die Werte fur die Aktionskonstanten α, die aus den gleichen Messungen folgen, sind der Vollständigkeit halber mit angefuhrt. Das jeweils durch einen Strich markierte Chloratom wird ausgetauscht.



	q in Ca	α (Zeiteinheit Min)
1	22,9	$2{,}5 \cdot 10^{12}$

1) Rec. d. Travaux chim. de Pays.-Bas 35, 1, 1915.

		q	α
2	NO_2, Cl, Cl	22,3	$1\ 10^{13}$

Die Einfuhrung eines Chlors in ortho-Stellung zum austauschbaren p-Cl setzt die Aktivierungsenergie herab. Die C—Cl-Dipole liegen mit ihren gleich geladenen Enden nebeneinander, das elektrische Feld zwischen beiden ist unausgeglichen, die Aktivierungsenergie ist deshalb kleiner geworden.

		q	α
3	NO_2, Cl	23,1	$8\ 10^{11}$
4	NO_2, Cl, Cl	23,0	$3\ 10^{12}$
5	NO_2, Cl, Cl	22,7	$3{,}5\ 10^{13}$
6	NO_2, Cl, Cl	23,2	$1 \cdot 10^{13}$

Die Aktivierungsenergien sind annähernd (innerhalb der Fehlergrenzen) gleich. Die o-Stellung im Dichlornitrobenzol (4), die eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie bewirken sollte, zeichnet sich hier nicht aus. Das ist so zu verstehen, daß der Dipol der mittleren C—Cl-Bindung gleichzeitig von 2 Seiten „abgeschirmt“

wird; man hätte zwar eigentlich eine Herabsetzung der Aktivierungsenergie zu erwarten, diese wird aber durch die Abschirmung, die man auch als sterische Hinderung bezeichnet, kompensiert. Im übrigen bewirkt das zweite Chlor je nach seiner Stellung nur auffallende Unterschiede in den Aktionskonstanten und dadurch bedingte Differenzen in der Reaktionsgeschwindigkeit.

NO_2

Cl Cl

7 $\quad q \; 25{,}0 \quad \alpha \; 4{,}5 \cdot 10^{12}$

Im 1-, 2-, 6-Nitrodichlorbenzol ist die Aktivierungsenergie stark erhöht. Dies ist, da das sich umsetzende Chlor seitlich steht, nicht durch „abschirmende" sterische Hinderung zu erklären. Zeichnet man sich aber das Feld der drei benachbarten Dipole genau auf, so erhält man ein ganz symmetrisches Gebilde:

$\bar{O} \; \bar{O}$

N^+

$Cl^- \quad ^-Cl$

Es ist verständlich, daß ein derartig in sich ausgeglichenes Feld von mehreren Dipolen bei einer Störung einen erhöhten Energieaufwand bedarf. Bisher konnte man gerade für diesen Fall keine Erklärung geben.

Auf ähnliche Weise werden sich wohl auch Besonderheiten im Verhalten anderer Verbindungen, die nahe benachbarte Dipole besitzen, verstehen lassen, für deren Erklärung man bisher höchstens unklare Vorstellungen von „Nebenvalenzbindungen" heranziehen konnte.

Ich habe versucht zu zeigen, was für Zusammenhänge zwischen Dipolmoment und Reaktionsgeschwindigkeit erwartet werden können. Die Kenntnis solcher Zusammenhänge ist freilich noch sehr gering, und vielleicht werden sich bei dem verwickelten Problem nicht alle hier angedeuteten Gedankenrichtungen soweit verfolgen lassen, daß sie sich für den experimentierenden Chemiker und messenden Physiker als fruchtbar erweisen. Immerhin schien es mir wertvoll, auf die Möglichkeiten hinzuweisen, die die Dipoltheorie auf dem neben der Konstitutionsbestimmung wichtigsten Gebiete der organischen Chemie, nämlich den Zusammenhängen zwischen Konstitution und Reaktionsgeschwindigkeit bietet.

Über die Absorptionsspektren von bisubstituierten Benzolen

Von

K. L. Wolf, Karlsruhe.

Mit 3 Figuren.

Im Anschluß an die Ausführungen von Herrn Hückel möchte ich einige Worte uber von mir in Gemeinschaft mit Herrn Petry begonnene Untersuchungen sagen, die das Vorhandensein einer Art im Benzolring induzierter Polaritat auf anderem Wege wahrscheinlich machen und von deren Fortfuhrung wir ferner Aufschlusse uber die Ursachen des *o*-Effektes erhoffen.

Die Fragestellung ist kurz die folgende: Bei der Berechnung der Dipolmomente von bisubstituierten Benzolderivaten auf Grund der Vektorzusammensetzung aus Gruppenmomenten werden regelmäßig bei den *o*-Derivaten große Abweichungen zwischen Rechnung und Messung beobachtet. Die Ursachen fur diese Abweichungen sucht man entweder auf eine Störung des Benzolrings (Winkelweitung) oder auf eine elektrische Beeinflussung der in *o*-Stellung einander stark genäherten Dipolgruppen zuruckzuführen, wobei es offen bleiben muß, ob diese Beeinflussung direkt oder über die beiden *C*-Atome vor sich geht. Eine Entscheidung, welcher oder welche dieser Grunde tatsächlich in Frage kommen, dürfte auf Grund der Untersuchung der Ultraviolettabsorption der Disubstitutionsprodukte gefunden werden.

Benzol selbst hat ja im gut erreichbaren Ultraviolett Absorptionsbanden. Substituierte Benzole wie z. B. Nitrobenzol haben weitere Absorptionsbanden in etwa demselben Spektralbereich Vergleicht man nun die Absorptionskurven von drei isomeren disubstituierten Benzolen, so sollte sich zeigen, ob in *o*-Stellung auftretende Abweichungen sich in den Benzolbanden oder bei Nitrobenzol z. B. in der Nitrobande äußern oder in beiden.

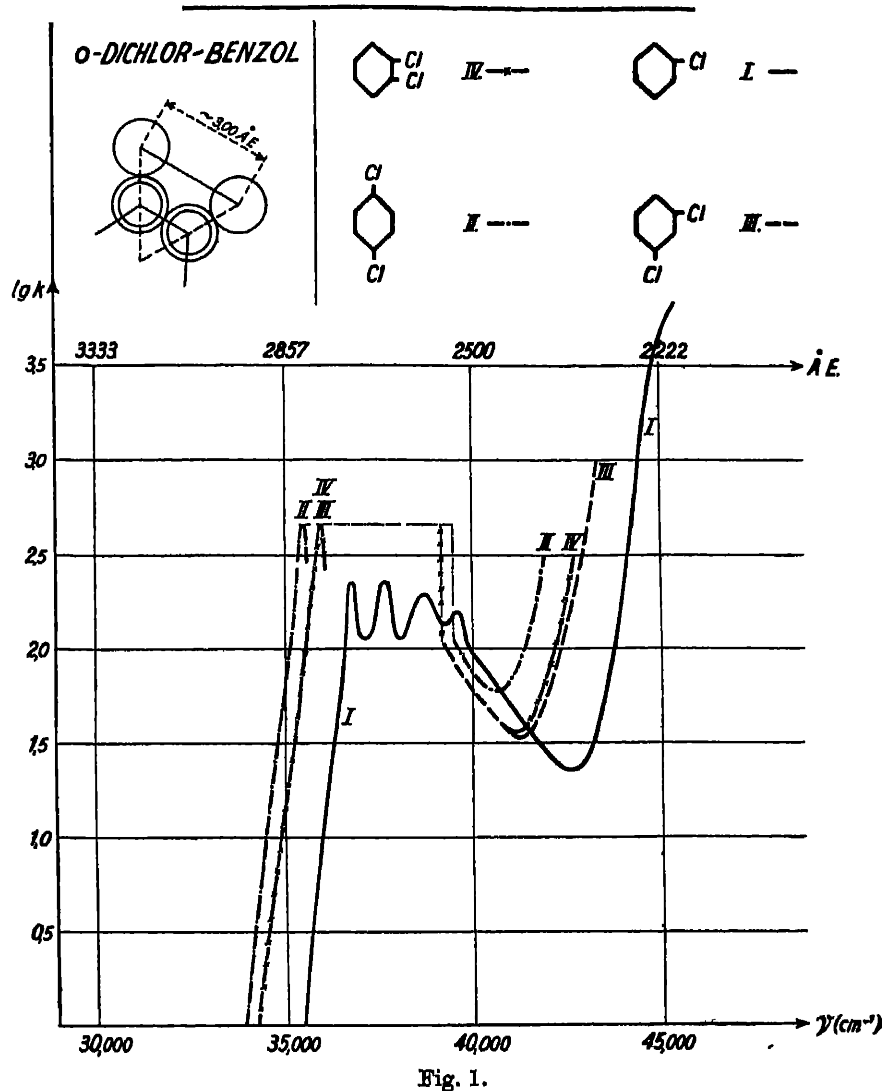


Fig. 1.

Am übersichtlichsten liegen die Verhältnisse, wenn wir zunächst solche Substanzen wählen, bei denen die Substituenten selbst innerhalb des Meßbereiches keine eigenen Absorptionsbanden haben. Dieser Fall ist gegeben bei den Dichlorbenzolen. Wir beobachten

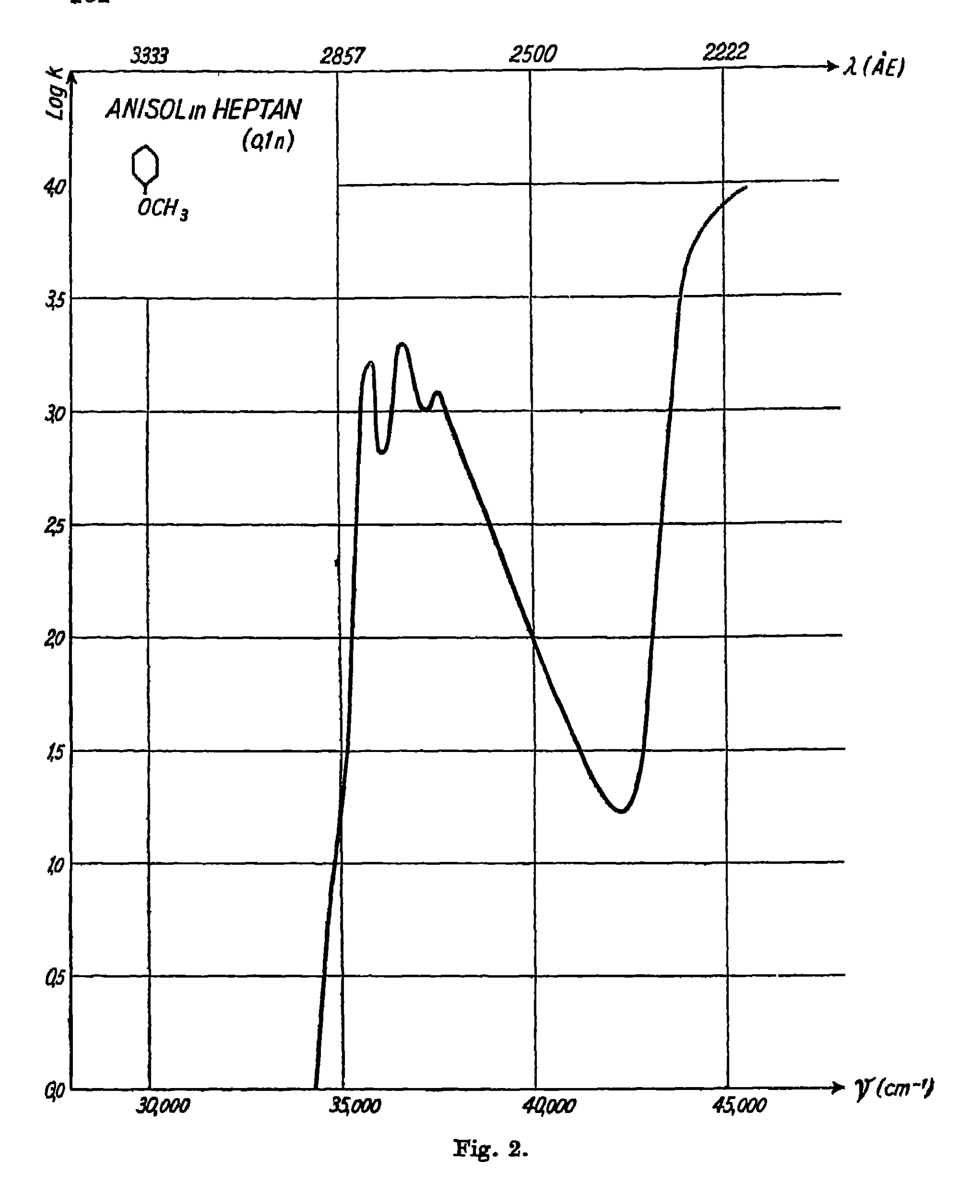


Fig. 2.

bei diesen also nur die beiden Benzolbanden. Fig. 1, in der als Ordinaten die Logarithmen der molekularen Absorptionskoeffizienten k aufgetragen sind, zeigt nun, daß die Einführung eines zweiten Cl das Monochlorbenzol (Kurve I der Fig. 1) eine Verlagerung

der Banden gegenüber dem Monochlorbenzol bedingt, ebenso wie die Einführung des ersten Cl bereits eine Verlagerung der Banden gegenuber dem nichtsubstituierten Benzol hervorruft. Was uns hier interessiert ist aber die Lage der Absorptionsbanden der drei Dichlorbenzole zueinander. Und da sehen wir, daß die Banden der *o*- und *m*-Verbindung fast vollstandig zusammenfallen, während die der *p*-Verbindung deutlich gegenüber den beiden andern nach Seite langer Wellen verschoben ist[1]).

Betrachten wir jetzt die Nitrophenole und Nitranisole, so bemerken wir ein ganz anderes Verhalten. Zunächst zeigt Fig. 2 die Absorptionsbande von Anisol. Der Anstieg der ersten Benzolbande ist hier ebenso steil wie beim Benzol selbst und wie bei den Chlorbenzolen. Die (OH-Gruppe und die) OCH_3-Gruppe zeigen also innerhalb des Bereichs der Benzolbanden keine eigenen Absorptionsbanden. Betrachten wir dagegen die Absorptionskurven der Nitrophenole und Nitranisole, so sehen wir, daß der Anstieg wesentlich flacher geworden ist. Das ist der Einfluß der Nitrogruppe, da die Nitrobande sich dem Anstieg überlagert. Vergleichen wir jetzt die Kurven der drei Nitrophenole (Fig. 3), so sehen wir, daß im ansteigenden Ast hier die *p*-Verbindung mit der *m*-Verbindung sich als fast identisch erweist, während die Bande der *o*-Verbindung, die bei den Chlorbenzolen mit der *m*-Verbindung zusammenfiel, nach längeren Wellen verschoben ist. Das letztere gilt auch für die zweite Bande, die bestimmt dem Benzolring zuzuordnen ist. Dagegen weicht die Absorptionskurve der *p*-Verbindung in ihrem weiteren Verlauf vollständig von den beiden anderen ab.

Eine eingehende Diskussion dieser Verhältnisse wird, sobald das experimentelle Material vollständig ist, vorgenommen werden. Hier genügt es darauf hinzuweisen, daß das Verhalten der Absorptionsbanden zeigt, daß neben dem *o*-Effekt noch andere Effekte sich in den Banden äußern müssen Es ist naheliegend, sie vor allem in der von Vorländer und Lapworth und Robinson entwickelten Vorstellung der alternierenden induzierten Polaritäten zu suchen, so daß neben den Ausführungen von Herrn

1) Zwischen 36000 und 39000 cm^{-1} ist der Verlauf der Absorptionskurven der Dichlorbenzole der Übersichtlichkeit halber nicht eingezeichnet Er entspricht vollkommen dem Kurvenverlauf des Monochlorbenzols zwischen 37000 und 40000 cm^{-1}.

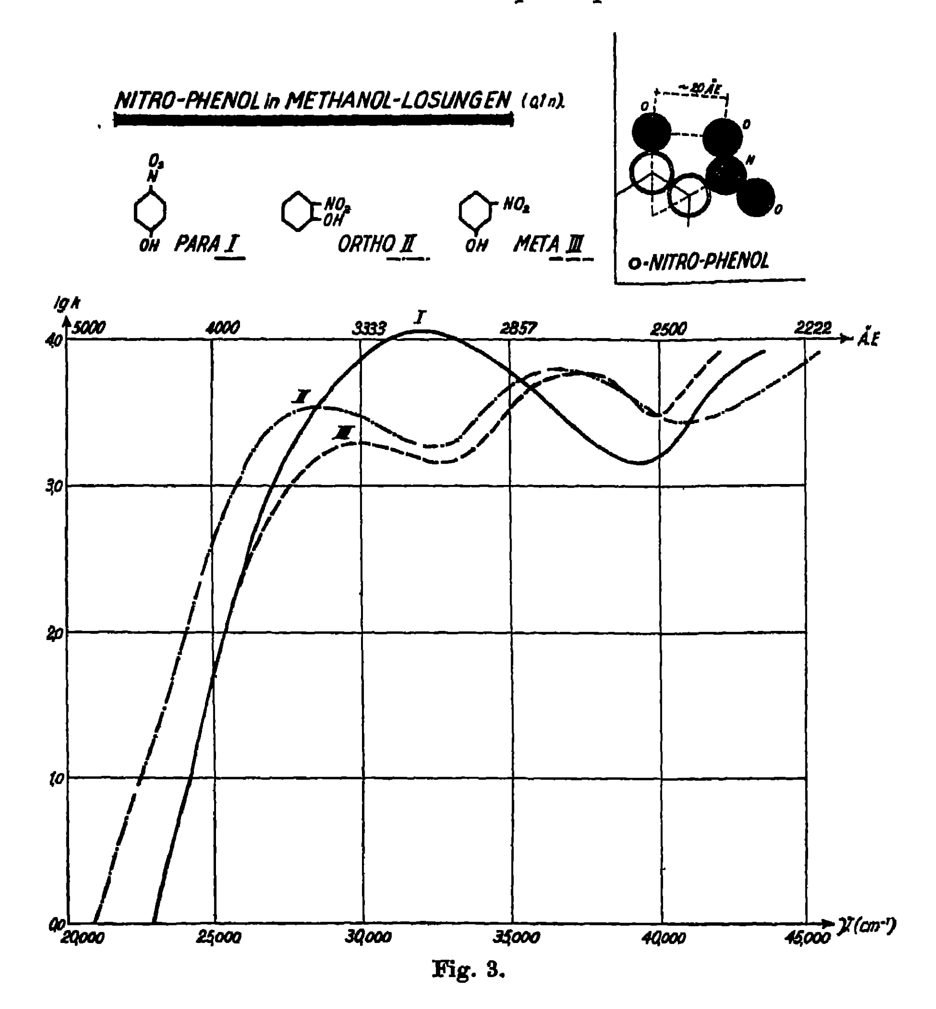


Fig. 3.

Hückel auch das Verhalten der Absorption die Existenz dieser theoretisch noch nicht zu verstehenden Erscheinung zu bestätigen scheint. Doch durften außerdem auch noch Lösungsmitteleffekte sich bemerkbar machen, die erst nach Messung in genügend vielen Lösungsmitteln eliminiert werden können. Die Abstände der substituierten Gruppen sind, darauf sei besonders hingewiesen, in *o*-Stellung von der gleichen Größenordnung wie die Abstände der Moleküle oder Ionen in konzentrierten Lösungen (s. die Schemata am Kopf der Figuren).

Die Molekularassoziationen.

Von

J. Errera, Brüssel.

Mit 3 Figuren.

Um die Molekularassoziationen zu studieren, können wir die binären Flüssigkeitsgemische, deren Bestandteile untereinander chemisch nicht reagieren, in Betracht ziehen und den Zusammenhang zwischen der Polarität der Moleküle der Komponenten und anderen physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie Dampfdruck, Viskosität, Oberflächenspannung usw. betrachten.

Die Eigenschaften solcher Mischungen sind abhängig von den Kräften, die teils zwischen den Elementarbestandteilen jeder der Einzelkomponenten (Kräfte 1—1, 2—2) und anderseits zwischen denen der Komponente 1 und der Komponente 2 (Kräfte 1—2) auftreten.

Diese Kräfte sind elektrischer Natur, wie Debye und Keesom es ausführlich gezeigt haben und können eine Assoziation der Elementarbestandteile zur Folge haben.

Diese Molekularassoziation kann, wie wir gezeigt haben[1]), entweder durch die permanenten Dipole, oder durch die Austausch- bzw. van der Waalsschen Kräfte verursacht werden, weshalb wir des weiteren zwischen zwei Arten von Molekularassoziation unterscheiden werden:

1. die dipolare Molekularassoziation, welche den elektrostatischen Kräften der permanenten Dipole im Molekül zugeschrieben werden muß, diese Kräfte werden durch die Größe und die Lage des Dipols im Molekül und die Form des Moleküls selber bestimmt;

2. die dipollose Molekularassoziation der nichtpolaren Moleküle, verursacht durch Kräfte, die eine kleinere Reichweite haben,

---

1) J. Errera, Zeitschr. phys. Ch. 138, 332, 1928; 140, 273, 1929.

und die mit den van der Waalsschen bzw. Austauschkräften, welche die Bildung der homöopolaren Moleküle erklären, in Beziehung gebracht werden können.

Diese beiden Formen der Assoziation können auch gleichzeitig existieren; es kann also eine Gesamtassoziation vorhanden sein, die durch diese beiden partiellen Assoziationen zu Stande kommt.

Über diese Summe der Dipol- und dipollosen Assoziation geben z. B. Dampfdruck und Viskositätsmessungen Rechenschaft, da sie eine Funktion der „freien“ Elementarbestandteile sind. Die Polarisationsmessungen, die uns das elektrische Moment per Einheitsvolumen geben, können nur über die Dipolassoziation Aufschluß geben, da die dipollose Assoziation nur Messungseffekte zweiter Ordnung zeigt.

In der Tat zerfällt, wie Debye und Ebert gezeigt haben, die Gesamtpolarisation in drei Teile: $P = P_E + P_A + P_P$[1]). $P_E + P_A$ entspricht der Polarisation derjenigen Bestandteile, deren Feld die van der Waalsschen bzw. Austauschkräfte bestimmen.

Die Assoziation der Moleküle ändert sehr wenig am Werte von P_E: selbst die Assoziation der Atome zu Molekülen, welche viel größeren Kräften entspricht, als die molekulare Assoziation, ändert sehr wenig an der elektrischen Polarisation der Einzelatome: man weiß, daß P_E, auch oft die gesamte Molarrefraktion eines Moleküls genannt, sehr oft die Summe der P_E der Atome (der Atomrefraktionen) ist.

Da nun P_E den atomaren Elektroneffekten zugeschrieben wird, so wird es sozusagen unempfindlich gegen eine molekulare Assoziation und es wird verständlich, daß für ein nicht polares Molekül, wo die Gesamtpolarisation sich auf $P_E + P_A$ verringert, die Assoziation durch Polarisationsmessungen unmeßbar wird.

Wenn dagegen die Moleküle polar sind, so ändert die Assoziation der permanenten molekularen Dipole stark den Wert des P_P-Anteils. In der Tat, dieser ist Funktion der Anzahl der „freien“ Dipole, und die Assoziation verkleinert deren Anzahl pro Volumen-

1) S. J. Errera, Polarisation diélectrique, Les Presses Universitaires, Paris, 1928.

einheit. Dies zur Erklärung, daß die Polarisationsmessungen eine quantitative Bestimmung der Dipolassoziation liefern.

Diese Dipolassoziation kann durch das Verhältnis $\frac{P_{P\infty}}{P_P} = y$ gemessen werden, oder, wie Wo. Ostwald[2] es nennt, durch das Verhältnis des Massenmomentes zum Einzelmoment des isolierten Molekuls.

Tabelle 1.

Substanz	P_∞	P	$P_E + P_A$	y	μ
$C_6H_4CH_3Cl$ o.[8]	80,6	62,3	S. 39,8	1,81	3,78
$C_6H_5NO_2$	348[2]	94	S. 38,8	5,6[3]	3,7
$(CH_3)SO_4$	282	89,3	S. 54,9	6,6	3,27
$C_6H_4CH_3Cl$ m.[8]	95	71	S. 40,5	1,79	3,18
$(CH_3)_2CO$	170[2]	63,7[3]	E. 16	3,23	2,70[3]
$C_6H_4CH_3Cl$ p.[8]	105	85	S. 41	1,46	2,36
Paraazoxyanisol	190[4]	125 = 132	S. 82	2,16	2,3
$C_6H_4Cl_2$ o.	146	84,1	S. 40,2	2,4	2,24
C_2H_5Br[5]	103,3	55,1	A. 29,5	2,9	1,86
$C_2H_2Cl_2$ cis	87	54,5	S. 23	2,0	1,85
iso Amylalkohol	86[2]	90,2[3]	E. 13	0,94	1,85[2]
Propylalkohol	82,7[6]	65,1[3]	E. 17,4	—	1,76[6]
$CH_2COOC_2H_5$	87[2]	61,7[3]	E. 22,2	1,64	1,74[2]
H_2O	64[2]	17,4	S. 5,1	4,8	1,7
1 Heptanol[7]	100	110,9	E. 36,1	0,85	1,7
2 Heptanol[7]	100	104,3	E. 36	0,94	1,7
3 Heptanol[7]	100	93,6	E. 36	1,11	1,7
4 Heptanol[7]	100	90	E. 36	1,18	1,7
$C_6H_4Br_2$ o.	102	82,2	S. 43,5	1,5	1,67
CH_3COOCH_3	78[2]	52,3[3]	E. 18	1,75	1,67[2]
CH_3OH	63,2[6]	76,8[3]	E. 8,1	1,9	1,64
$C_6H_4I_2$ o.	105	79,3	S. 49,9	1,9	1,63

1) Kolloid-Zeitschrift 45, 56, 1928.
2) J. W. Williams, Physik. Zeitschr. 29, 174, 1928.
3) Wo. Ostwald, Koll. Zeitschr. l. c.
4) L. Ebert u. H. von Hartel, Physik. Zeitschr. 28, 786, 1927.
5) C P. Smyth u. S. O. Morgan, Journ. Amer. Chem. Soc. 50, 1547, 1928.
6) V. D. Stranathan, Physical Rev. 31, 664, 1928.
7) Errera-Sherrill (s. dies. Buch, S. 41).
8) P. Walden u. O. Werner, Zeitschr. Physik.-Chem. B, 2, 16, 1929. Alle anderen Messungen sind vom Verfasser.

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Substanz	F_∞	F	$P_E + P_A$	y	μ
C_2H_5OH	72	51,72	R. 19,5[1])	1,6	1,58
C_2H_2ClBr cis.	77,6	53,7	S. 26,5	1,9	1,54
C_6H_5Cl[5])	81,5	61,7	A. 33,2	1,7	1,52
C_6H_5F[8])	69	55,3	S. 28,5	1,51	1,4
$C_6H_4Cl_2$ m.	79	64,2	S. 39	1,6	1,37
CHCl = CHI trans	62,8	50,5	E. 29,4	1,5	1,27
C_6H_5J[8])	73	59,5	S. 40	1,69	1,25
$C_2H_2Br_2$ cis	61,4	53,1	S. 30	1,4	1,22
$C_6H_4Br_2$ m.	73	66,9	S. 42,2	1,2	1,22
$(C_2H_5)_2O$	54,9	54,9	E. 23	1	1,22
$CHCl_3$[5])	49,7	44,7	A. 26,6	2,3	1,05
$C_6H_4I_2$ m.	85	69,4	S. 47,8	1,7	1,01
$C_2H_2I_2$ cis	54	50,5	S. 42	1,4	0,75
CHCl = CHI cis	35,2	37,0	E. 28,5	0,78	0,57
$C_6H_4(CH_3)_2$ o.	40,8[2])	42,2	E. 35	0,8	0,52
$C_6H_5CH_3$	33,7[2])	32,7[3])	E. 30,3	1,42	0,4

Im Falle eines binären Flüssigkeitsgemisches (wenn wir, wie üblich, den Index 1 dem nichtpolaren Lösungsmittel und den Index 2 dem gelösten polaren Körper zuschreiben) wissen wir, wie Debye gezeigt hat, daß die Gesamtpolarisation $P_{1,2} = P_1C_1 + P_2C_2$ ist. C_1 und C_2 sind die Molarkonzentrationen.

Die zwei folgenden Abbildungen (Fig. 1 u. 2) zeigen uns die typischen Änderungen von P_2 als Funktion von C_2, wie sie Debye schon im Handbuch der Radiologie gezeigt hat. Die Assoziationswerte von Substanzen, deren P_2-Kurve vom ersten Typus ist, sind am zuverlässigsten. Wir werden im nächsten Vortrag (S. 25) einige Bemerkungen über die Kurven vom zweiten Typus machen. Tab. I gibt uns einige der Assoziationswerte und Tab. II, in einem speziellen Fall, die Änderung dieses Assoziationsgrades mit der Konzentration und Temperatur. Man sieht, daß das Dipolmoment allein nicht ausreicht, um die Assoziation zu bestimmen und daß in einigen Fällen sogar $P_{P\infty}$ kleiner ist als P_P. Über diese Fälle soll in einer späteren Arbeit berichtet werden.

1) Rubens, Berl. Ber. 1915, S. 4.
2) J. W. Williams, Physik. Zeitschr. 29, 174, 1928.
3) Wo. Ostwald, Koll. Zeitschr. l. c.

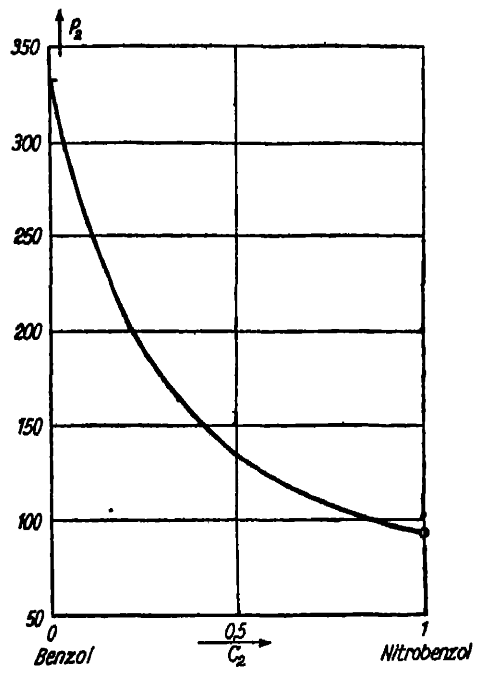

P_2
350
300
250
200
150
100
50
0
Benzol
0,5
C_2
1
Nitrobenzol

Fig. 1.

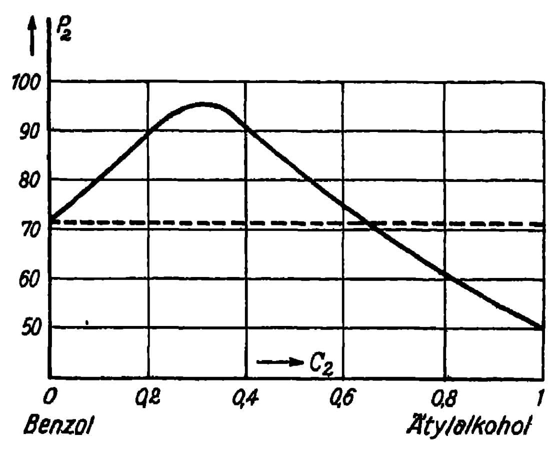

P_2
100
90
80
70
60
50
C_2
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
Benzol
Ätylalkohol

Fig. 2.

Tabelle 2.

Änderung des Assoziationsgrades y des Nitrobenzols, berechnet nach den Messungen von L. Lange[1]).

(C = Konzentration in Gewichtsprozenten; N = Anzahl der im Liter gelösten Mole)

C	N	$P_{P\infty}$	P_p	y
		T. 24° C.		
0	0	306	306	1
3,12	0,22	306	291	1,05
6,45	0,47	306	270	1,13
11,65	0,86	306	238	1,29
29,72	2,30	306	166	1,90
100	9,83	306	61	5,02
		T 45° C.		
0	0	285	285	1
3,70	0,26	285	258	1,10
6,85	0,48	285	253	1,13
11,92	0,86	285	231	1,23
30,01	2,28	285	163	1,75
100	9,65	285	61,4	4,64
		T. 65° C.		
0	0	268	268	1
4,25	0,29	268	249	1,08
7,13	0,49	268	242	1,11
12,10	0,85	268	216	1,24
31,45	2,34	268	153	1,75
100	9,52	268	62	4,32

Wie aus der vorigen Tabelle hervorgeht, kennen wir meistens nicht die $P_E + P_A$-Werte, für die man Messungen im langwelligen Infrarot machen muß[2]). (In der Tabelle mit R bezeichnet) Wir hoffen vor Ende dieses Jahres unsere ersten Resultate auf diesem Gebiet veröffentlichen zu können. Als Notbehelf kann man entweder den P_E-Wert alleine in Rechnung setzen (E in der Tab.) oder den $(P_E + P_A)$-Wert aus DK-Messungen an gelösten und festen

1) L Lange: Zeitschr. f. Phys 33, 169, 1925.

2) Die Größe von $P_E + P_A$ muß, um mit den anderen Messungen vergleichbar zu sein, auch im flüssigen Zustand gemessen werden. Einige Autoren haben diesen Wert nach der Debyeschen Formel aus der Temperaturabhängigkeit der Gesamtpolarisation in verdünnten Lösungen bestimmt.

Körpern (S in der Tab.) oder aus der Temperaturabhängigkeit von Gasen oder Lösungen berechnen (A in der Tab.); aber der Fehler ist um so größer, je kleiner der Wert von P_P ist.

Wir werden unter Berucksichtigung dieser Bemerkungen die experimentellen Angaben uber Polarisation, Dampfdruck und Viskosität binarer Flussigkeitsgemische studieren. Die nächsten

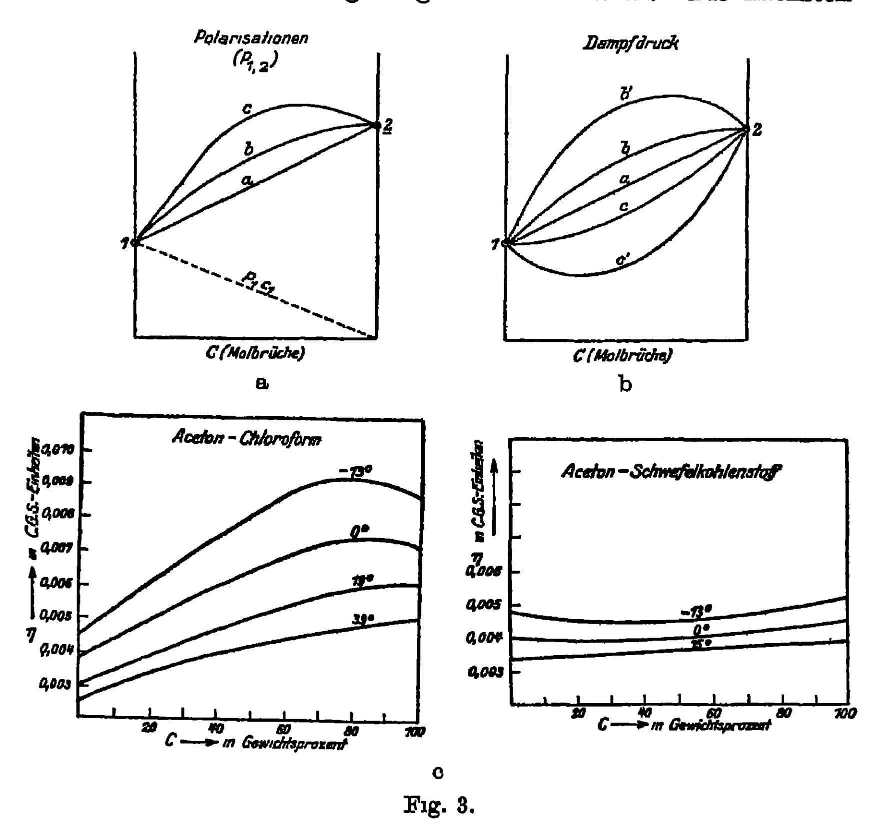


Fig. 3.

Abbildungen zeigen uns die Änderungen dieser Größen als Funktion der Konzentration. Die Resultate können in drei Kategorien geordnet werden:

1. Die Molekule der beiden Medien sind nicht polar. Die Änderung der Polarisation ist durch eine gerade oder fast gerade Linie dargestellt: unter dem Einfluß des angelegten Feldes werden die Elektronen und die Atome polarisiert, aber die dipollose Asso-

ziation, wenn sie vorhanden ist, ändert nur wenig den Wert der Polarisation. Wir erinnern an das, was wir früher gesagt haben.

Das Verhalten der Dampfdruckkurven ist verschieden; diese sind entweder gerade Linien oder konvexe Kurven, ohne oder sogar mit Maximum. Wie man weiß, hat solch ein Maximum einen positiven Azeotropismus zur Folge, d. h. die Siedepunktskurve zeigt ein Minimum. Diese konvexe Dampfdruckkurven sind die Folge einer dipollosen Molekularassoziation: das Verdünnen eines assoziierten Körpers in einem anderen verringert den Assoziationsgrad dieses Körpers, was die Zahl der freien Moleküle vergrößert und die Konvexität der Kurve erklärt.

Die Zähigkeitskurven, abgesehen von dem geradlinigen Verlauf sind konkav; in der Tat, wenn wir die Moleküle voneinander entfernen, verkleinern sich die Verbindungskräfte, was eine Abnahme der Viskosität zur Folge hat.

2. Die Moleküle des Mediums 1 sind nichtpolar, diejenigen des Mediums 2 sind polar. In diesem Fall sind die Polarisationskurven entweder gerade oder konvexe Kurven. Die konvexe Linie gibt uns die Angaben, um die Assoziation zu berechnen, von dem Gedanken ausgehend, daß das Verdunnen die Anzahl der freien Dipole vergrößert und daß im unendlich verdunnten Zustand die Elementarbestandteile frei und monomolekular sind.

Die Dampfdruckmessungen geben uns Resultate, die den Polarisationsmessungen in einem besseren Maße verglichen werden können als im ersten Fall. Dies versteht sich leicht, wenn man bedenkt, daß die Dipolassoziation durch größere Kräfte als die dipollose verursacht wird und durch beide Methoden registriert wird.

Die Änderungen der Viskosität sind dieselben wie im Fall 1; die konkave Kurve erklärt sich auch durch die Tatsache, daß ein größerer Abstand zwischen den Molekeln die elektrostatischen Anziehungskräfte, die eine Erhöhung der Viskosität zur Folge hatten, verringert.

3. Für den Fall, wo die Molekule der beiden Medien polar sind, können die Polarisationskurven keine Auskunft geben, da die Verhältnisse zu kompliziert sind.

Die Dampfdruckkurven dagegen zeigen, daß die Kurve jedesmal konkav ist, mit oder ohne Minimum (das Minimum hat einen negativen Azeotropismus zur Folge), wenn die Moleküle der beiden

Komponenten polar oder teilweise ionisiert sind. In diesem Fall bildet sich eine Assoziation der verschiedenartigen Dipole, die eine Abnahme der freien Bestandteile zur Folge hat; daher die Abnahme des Dampfdruckes, was eine konkave Kurve bedingt

Wenn die Zähigkeitskurve konvex ist, sind auch die Moleküle der beiden Komponenten polar. Diese Zunahme der Viskosität kann auch durch die elektrostatischen Anziehungskrafte der Dipole erklärt werden, die eine Zunahme der Zähigkeit zur Folge hat. Falls die konvexe Kurve ein Maximum besitzt, entspricht dies oft dem Vorhandensein einer definierten Additionsverbindung zwischen beiden Komponenten, deren Existenz durch andere physikochemische Methoden nachgeprüft werden kann.

Die Dipolassoziation entspricht also einer Annaherung der Moleküle durch elektrostatische Kräfte, die man den Kräften zwischen den Ionen eines Kristallgitters vergleichen kann. Sie nimmt eine Zwischenlage ein zwischen Indifferenz und chemischer Verbindung der Bestandteile. Das erklärt zugleich, daß, auch wenn der eine Bestandteil nicht polar ist, die Zähigkeitskurve trotzdem konvex wird, sobald eine chemische Verbindung entsteht (scheinbare Ausnahmen von der vorhergehenden Regel). Andere Ausnahmen von dieser Regel können erklärt werden durch die Mischungslucke, die zwischen den beiden Bestandteilen existieren kann. Die beiden flüssigen Phasen gehen vor ihrer vollständigen Entmischung durch einen kolloidalen Zustand, welchem ein Zähigkeitsmaximum entspricht.

Die Viskositätskurven der in Flüssigkeiten gelösten Gase bestätigen die oben gegebenen Regeln.

Auch die Untersuchung des Temperatureinflusses bestätigt die gegebene Deutung der Resultate; eine Erhöhung der Temperatur, die als Folge eine Zunahme der thermischen Bewegungen hat, verursacht auch eine Abnahme der Konvexität oder Konkavität der Kurve. Wir wollen hier nicht auf den Zusammenhang zwischen Polarität der Moleküle und andere physikalisch-chemische Eigenschaften, wie Volumenverhältnisse, Oberflächenspannung usw. eingehen. Es soll nur verwiesen werden auf die Arbeiten von Wo. Ostwald und seinen Schüler, in denen die Beziehungen zwischen Flockungserscheinungen, Dispersitätsgradänderungen, Quellung und Polarität behandelt werden.

Über eine einfache Beziehung zwischen Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante regulärer Kristalle und Abstoßungsexponent in der Potentialgleichung von Born und Landé.

Von

K. Højendahl, Kopenhagen.

Mit einer Figur

Ein Ionengitter wird auf zwei verschiedene Weisen von einem elektrischen Feld deformiert. Erstens werden die Ionen an sich deformiert. Diese Deformation besteht in einer Verschiebung der Elektronen nach der einen Seite und der Atomkerne nach der anderen. Die Elektronen sind sehr leicht, sie können daher so schnell variierenden Feldern folgen, wie sie in einem Lichtstrahl vorhanden sind. Die Elektronen-Verschiebung verursacht die Refraktion des Lichtes in den Kristallen. Die zweite Möglichkeit ist die Verschiebung von positiven Ionen als solchen nach der einen Seite und von negativen Ionen nach der anderen. Die Ionen sind schwerer als die Elektronen, also träger. Sie können Lichtschwingungen nicht mehr folgen, geben also keinen Beitrag zur Refraktion, sondern nur zur Dielektrizitätskonstanten. Durch Messungen von Brechungsindex und Dielektrizitätskonstante wird es also möglich, die zwei Wirkungen zu trennen.

Für eine Berechnung des zweiten Effektes muß man die Kräfte kennen, die an den Ionen tatsächlich angreifen. Denkt man sich den Kristall in einen Plattenkondensator gebracht und untersucht die Kräfte, die auf ein einzelnes Ion im Ionengitter wirken, so zerfallen sie in zwei verschiedenen Ursprungs: in Kräfte, herrührend von den Ladungen auf den Kondensatorplatten, und Kräfte, erzeugt durch die übrigen Ionen. Nach M. Born und A. Landé[1]) teilt man praktischerweise das Potential Φ zwischen zwei Ionen in zwei Glieder:

$$\Phi = -\frac{\nu\nu' e^2}{r} + \frac{\nu\nu' e^2 b}{r^a}. \qquad (1)$$

1) Verh. Deutsch. Physik. Ges. 20, 210, 1918.

r ist der Abstand zwischen den Ionen, νe und $\nu' e$ die Ladungen der Ionen, b und q sind Konstante. Durch Differentiation bekommt man die Kraft zwischen den zwei Ionen.

$$f = \frac{\nu\nu' e^2}{r^2} - \frac{q\nu\nu' e^2 b}{r^{q+1}}. \tag{2}$$

Das erste dieser zwei Glieder gibt die Coulombsche Kraft, also eine rein elektrostatische Kraft. Das zweite Glied gibt die Abstoßung zwischen den elastischen Kugeln, als die wir uns die Ionen vorstellen. Diese Kraft wird deshalb die elastische Kraft genannt. Wir werden zuerst die elektrostatischen Kräfte berücksichtigen. In einem regularen Gitter gibt es eine Anzahl Ionen, die eine reguläre Konfiguration um ein Zentralion herum bilden. Eine Kugel mit dem Zentralion im Zentrum wird nur solche Ionenkonfigurationen enthalten. Es ist bekannt, daß die Kraft innerhalb einer geladenen Kugel Null ist. In nächster Nahe des Zentrums einer regulären Ionenkonfiguration wird die Kraft auch sehr klein sein. Sie ist mit einer großen Potenz dem Abstand vom Zentrum proportional. Die elektrischen Kräfte von Ionen innerhalb einer Kugel sind also hinsichtlich des Zentralions praktisch gleich Null. In ähnlicher Weise sieht man, daß die Kräfte, die durch die Elektronenverschiebung verursacht werden, fur die Ionen innerhalb der Kugel gleich Null sind. Die elektrostatischen Krafte auf das betrachtete Ion werden also nicht geändert, wenn man einen kugelförmigen Hohlraum um dieses Ion anbringt. Dieses ist aber das Vorgehen in der Clausius-Mosottischen Theorie[1]). Dieser Theorie zufolge werden folgende Beziehungen abgeleitet[2]).

$$\frac{\overline{m}}{F} = \frac{3M}{4\pi\delta N}\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}\right) = \gamma_E + \gamma_A \tag{3}$$

und

$$\gamma_E = \frac{3M}{4\pi\delta N}\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right); \tag{4}$$

daraus:

$$\gamma_A = \frac{3M}{4\pi\delta N}\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2}\right) \tag{5}$$

1) P. Debye: Handbuch der Radiologie 6, 600, 1925.
2) Der Verfasser: Studies of Dipole-Moment. Gleichung 14 und 18.

$\bar{m}$ ist das in jedem Molekul durch die innere Feldstärke F induzierte Moment. F ist die Summe aller elektrostatischen Kräfte auf eine Einheitsladung. Die elektrostatische Kraft auf ein Ion mit der Ladung νe ist also $F \nu e$; M ist das Molekulargewicht, δ die Dichte, N die Avogadrosche Zahl, ε die Dielektrizitätskonstante, n der Brechungsexponent; γ_E und γ_A sind also die von der inneren Feldstärke 1 e. s. E. durch Deformation bzw. durch Verschiebung induzierten Momente. Die dem γ_A entsprechende Verschiebung der positiven Ionen gegen die negativen Ionen ist:

$$\frac{\gamma_A}{\nu e} = s. \tag{6}$$

Den elektrostatischen Kräften, die in der inneren Feldstärke F vereinigt sind, wird von den elastischen Kräften des letzten Gliedes von Gleichung (2) das Gleichgewicht gehalten. Wenn die Verschiebung $s = \frac{\gamma_A}{\nu e}$ beträgt, soll die elastische Kraft also νe sein.

Die elastischen Kräfte nehmen mit einer hohen Potenz des Abstandes ab. Man braucht also nur die nächsten Ionen zu berucksichtigen. In einem NaCl-Gitter gibt es deren 6. Sie bilden ein reguläres Oktaeder um das Zentralion herum. Der Einfachheit halber werden wir nur Verschiebungen in der Hauptrichtung berucksichtigen (Fig. 1). Wenn ν und ν' Eins sind, so ist die elastische Kraft zwischen zwei Ionen nach Gleichung (2):

$$f_2 = \frac{q e^2 b}{r^{q+1}}.$$

Die durch die Verschiebung s in der Figur hervorgerufene Kraft K ist:

$$K = q e^2 b \left[\frac{1}{(R-s)^{q+1}} - \frac{1}{(R+s)^{q+1}} - \frac{4}{(R^2+s^2)^{\frac{q+1}{2}}} \frac{s}{(R^2+s^2)^{1/2}}\right]$$

$$K = q e^2 b \left[\frac{(R+s)^{q+1} - (R-s)^{q+1}}{(R^2-s^2)^{q+1}} - \frac{4s}{(R^2+s^2)^{\frac{q+2}{2}}}\right].$$

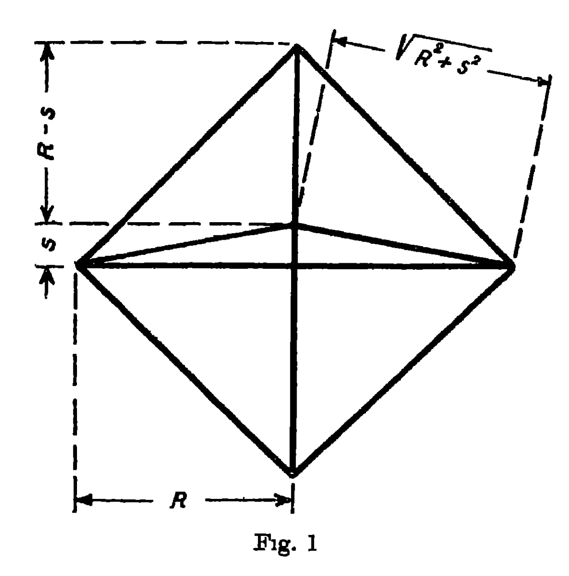


Fig. 1

Der binomische Satz wird angewandt. Alle Glieder mit s in höherer als erster Potenz werden vernachlässigt

$$K = q e^2 b \left[\frac{R^{q+1} + (q+1) R^q s + \quad - R^{q+1} + (q+1) R^q s - \cdots}{R^{2q+2} - ,} - \frac{4s}{R^{q+2} + \cdots} \right]$$

$$K = q e^2 b \left[\frac{2qs + 2s}{R^{q+2}} - \frac{4s}{R^{q+2}} \right] = \frac{2q(q-1) e^2 b s}{R^{q+2}}. \tag{7}$$

Für $s = \frac{\gamma_A}{e}$ soll diese Kraft also e sein [Gleichung (6)]:

$$e = \frac{2q(q-1) b e^2 \frac{\gamma_A}{e}}{R^{q+2}}$$

oder

$$\gamma_A = \frac{R^{q+2}}{2q(q-1)b}. \tag{8}$$

In dieser Formel gibt es zwei unbekannte Konstanten, nämlich q und b. Zwischen ihnen gibt es noch eine andere Beziehung, die von M. Born und A. Landé abgeleitet wurde (l. c.). Im Normalzustand muß die potentielle Energie des Gitters ein Minimum sein. Wenn man bei der Berechnung der elastischen Kräfte nur

die sechs nächsten Ionen berücksichtigt, kann man folgenden Ausdruck ableiten:

$$b = \frac{a R^{q-1}}{6q} \tag{9}$$

a ist Madelungs Konstante für ein Ion, R wie zuvor der kleinste Abstand zwischen zwei Ionen.

Wird der obige Wert für b in den Ausdruck (8) für γ_A eingeführt, so erhält man:

$$\gamma_A = \frac{R^{q+2}\,6q}{2q(q-1)\,a R^{q-1}} = \frac{3R^3}{(q-1)\,a}. \tag{10}$$

Wird weiter der Wert von γ_A nach Gleichung (5) eingeführt, so wird:

$$\gamma_A = \frac{3M}{4\pi\delta N}\left(\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2}\right) = \frac{3R^3}{(q-1)\,a}$$

$\frac{M}{\delta}$ ist das Molekularvolumen; R^3 aber ist das Volumen, das durchschnittlich von einem Ion eingenommen wird. Im Molekül gibt es zwei Ionen. NR^3 ist also die Hälfte des Molekularvolumens. Dadurch vereinfacht sich die Formel beträchtlich:

$$\frac{4\pi}{3} N \cdot \frac{\delta}{M}\gamma_A = p_A = \frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} - \frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{2\pi}{(q-1)\,a}$$

oder:

$$q = \frac{2\pi}{a\,p_A} + 1 \tag{11}$$

p_A, in der obigen Weise definiert, ist die Ionenpolarisation. q und p_A sind beides reine Zahlen, die Gleichung ist also formal möglich. Wenn q unendlich groß ist, d. h., die Ionenkugeln völlig starr sind, wird p_A gleich Null. Es gibt dann also keine Ionenverschiebung. Wenn q gleich eins ist, wächst p_A über alle Grenzen. Dies ist auch einleuchtend, denn in diesem Falle gibt es, wie Gleichung (2) zeigt, keinen Gleichgewichtsabstand. Das Gleichgewicht (für b gleich eins) ist für alle Werte von r vorhanden, die Ionenkugeln sind also unendlich deformierbar.

Die Gleichung von Born und Landé ist an sich eine empirische Gleichung. Des weiteren sind hier einige weitere Approxi-

mationen gemacht worden. Es wird trotzdem von Interesse sein, diese abgeleitete Beziehung mit den Experimenten zu vergleichen.

Die Resultate für vier NaCl-Gitter-Typen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Madelungs Konstante ist 1,742. Die experimentellen Werte der Brechungsexponenten sind den Landolt-Börnstein-Tabellen 167 und 170 entnommen. Der aus dem sichtbaren Gebiet auf die Frequenz Null extrapolierte Wert ist in der Tabelle angegeben.

Die Dielektrizitätskonstanten sind auch z. T. aus den Landolt-Börnstein-Tabellen, No. 194k, entnommen. In der ersten Kolumne der folgenden Tabelle sind Mittelwerte angegeben. Die einzelnen Werte sind: für NaCl: Starke 6,29; W. Schmidt 5,60; Rubens und Nichols 5,18 und Rubens 6,1. Für KCl: Starke 4,94; W. Schmidt 4,75; Rubens und Nichols 4,55 und Rubens 4,8. Für KBr: R. Jaeger 4,61 und Liebisch und Rubens 5,1. Für KJ: R. Jaeger 5,2 und Liebisch und Rubens 5,4. q ist der von mir aus Gleichung (11) berechnete Potenzexponent. Dielektrizitätskonstanten von Salzen sind ferner von A. Heydweiller[1]) (und E. Baumann) bestimmt worden. Die von Heydweiller berechneten $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$ Werte und die daraus berechneten q-Werte sind angeführt unter „Heydweiller". q' ist der von M. Born und A. Landé (l. c.) aus der Kompressibilität berechnete Potenzexponent.

	ε	n	$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}$	p_A	q	Heydweiller $\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2}$	Heydweiller q	Born q'
NaCl	5,80	1,52	0,615	0,304	0,311	12,5	0,638	11,8	7,75
KCl	4,75	1,47	0,555	0,279	0,276	14,1	0,558	13,9	9,62
KBr	4,86	1,52	0,563	0,304	0,259	14.8	0,552	15,5	9,56
KJ	5,30	1,59	0,589	0,336	0,253	15,2	0,604	13,5	9,10

Die Exponenten q und q' sind von derselben Größenordnung, q ist aber beinahe anderthalbmal so groß wie q'. Die Ursache für diese Abweichung ist natürlich in den gemachten Approximationen und vielleicht auch in dem empirischen Charakter der Gleichung von M. Born und A. Landé zu suchen.

---

1) Z. f. Physik 3, 308, 1920.

Nachtrag.

Von den elastischen Kräften zwischen Ionen von derselben Art wird in der obigen Darstellung abgesehen. Speziell im Falle, wo sich Ionen gleicher Art berühren, ist dies nicht erlaubt. Den Sinn der Abweichung kann man sich in folgender Weise veranschaulichen. Man denkt sich die Ionen als starre Kugeln. Die Anionen berühren sich gegenseitig, die Kationen aber sind so klein, daß sie nicht alle ihre Nachbaranionen zu derselben Zeit berühren können. Sie sind also beweglich. Durch eine unendlich kleine Kraft werden sie eine endliche Strecke verschoben. Die Ionverschiebungspolarisation p_A oder die Dielektrizitätskonstante wird also unendlich groß und das nach (11) berechnete q wird gleich eins. Ein äußerer Druck hingegen wird von den starren Anionen ausgehalten, wodurch die Kompressibilitat Null wird, und das daraus berechnete q' unendlich groß wird. Zwar sind die Ionen nicht unendlich starr, aber es ist doch zu erwarten, daß in solchen besonderen Fällen, wie der eben betrachtete, das nach (11) berechnete q wesentlich kleiner als das aus Kompressibilitätsmessungen berechnete q' ausfallen wird.

In der obigen Tabelle wurde gefunden, daß q größer als q' ist, also Abweichungen, die nicht durch gegenseitige Beruhrung von Ionen gleicher Art zu erklären sind.

Die Atompolarisation.

Von

J. Errera, Brüssel.

Wir haben im vorangehenden Vortrag (S. 105) wieder an den Begriff der Atompolarisation erinnert

Die Atompolarisation kann nicht direkt gemessen werden; sie ist gleich dem Unterschiede der Polarisationen $(P_E + P_A) - P_E$.

P_E kennt man durch Brechungsindex-Messungen im kurzwelligen Infraroten. Diese Messungen müssen mit einer Wellenlänge ausgeführt werden, die weit genug entfernt ist von der ultravioletten Eigenschwingung und auch weit genug von der ersten infraroten Atomschwingung. Die Brechungsexponentenkurve zwischen diesen beiden Absorptionsgebieten hat einen S-förmigen Verlauf. Der Brechungsindex kann also entweder direkt gemessen oder von Messungen im Sichtbaren extrapoliert werden

Für die Bestimmung des Wertes von $P_E + P_A$ müssen wir verschiedene Fälle unterscheiden:

A. Gasförmige und flüssige Media

1. für dipollose Körper kann der Brechungsexponent entweder im langwelligen Infrarot oder im Hertzschen Gebiet gemessen werden;

2. für Dipolkörper darf die Messung nur im langwelligen Infrarot gemacht werden, da bei kurzen Hertzschen Wellen der Brechungsindex wieder zunimmt, wie es die Debyesche Theorie vorhergesagt hat.

B. Bei festen Körpern, wie wir es in anderen Arbeiten gezeigt haben, mussen wir zwei Gebiete unterscheiden:

1. bei niederer Frequenz und in der Nähe des Schmelzpunktes;

2. weit vom Schmelzpunkt und bei hoher Frequenz. Wenn wir uns nur auf dieses zweite Gebiet beschränken, se können wir ganz allgemein sagen, daß wir bei festen Körpern nur $P_E + P_A$ vorfinden.

Wir untersuchten die Werte von P_A für feste, flüssige und gasförmige Media, aber in dieser vorläufigen Mitteilung wollen wir uns auf den festen Zustand beschränken.

Für die Untersuchung in diesem Gebiet sind nicht nur die Polarisationen von Interesse, sondern auch das Verhältnis der Quadrate der Brechungsexponenten, die dem reziproken Verhältnis der Quadrate der Lichtgeschwindigkeiten von verschiedenen Wellenlängen entspricht, also $\frac{\varepsilon}{n^2}$. Folgende Tabelle gibt uns einige

Tabelle 1.
Die Atompolarisationen.

	$R_A : R_x$	$\varepsilon : n^2$	$P_A = P - P_E$
SnO_2	0,56	‖ 24,4 : 12 = 5,83	19,18 — 11,05 = 8,13
		⊥ 23,4 : 3,72 = 6,3	19,12 — 10,31 = 8,81
TiO_2	0,48	‖ 167 : 5,8 = 28,8	18,43 — 11,52 = 6,91
		⊥ 83 : 6,5 = 76,5	18,10 — 12,12 = 5,98
NaCl	0,54	6,1 : 2,28 = 2,68	16,96 — 8,06 = 8,90
KCl	0,735	4,8 : 2,13 = 2,26	20,93 — 10,25 = 10,68
KBr	0,68	5,1 : 2,34 = 2,18	24,99 — 13,36 = 11,63
KJ	0,605	5,4 : 2,62 = 2,06	31,53 — 18,6 = 12,93

vorläufige, aus Messungen von Rubens berechnete Resultate[1]). Diese Körper besitzen Ionengitter und es ist auch verständlich, daß die atomaren Effekte im Ionengitter am größten sind. In Anlehnung an die Arbeiten von V. M. Goldschmidt, Grimm, Fajans und Joos[2]) u. a. können wir sagen, daß die zwei ersten Beispiele Körper vom Typus AX_2 sind, die Rutilstruktur haben. Nach diesen und anderen später zu veröffentlichenden Messungen über Oxyde und Fluoride scheint das Verhältnis $\frac{\varepsilon}{n^2}$ desto größer zu sein, je mehr der Quotient der Atomradien abnimmt ($R_A : R_x$ in Tab. 1). Diese Resultate müssen mit den Berechnungen von

1) Rubens, Berl. Ber. 1915 S. 4 und 1921 S. 11.

2) Für die Literatur s. z. B. V. M. Goldschmidt: Trans. Faraday Soc. 25, 253, 1929.

Bollnow[1]) uber die Gittertheorie der Kristalle des Rutils in Zusammenhang gebracht werden. Anderseits scheint auch das Verhältnis $\frac{\varepsilon}{n^2}$ abzunehmen, je stärker die Atome polarisierbar sind. Die Polarisierbarkeit steht nur mit der Elektronenhüllenverschiebung in Zusammenhang. Als Beispiel können wir unsere Messungen über $Cd\,J_2$ und $Cd\,F_2$ erwähnen, die parallel laufen mit dem Übergang von der Fluoritstruktur zur Schichtenstruktur des Cadmiumiodid.

Für die letzten Beispiele von Körpern, die in einem NaCl-Gitter kristallisieren, in dem die Symmetrieverhältnisse viel größer sind, kommt die Regelmäßigkeit noch nicht klar zu Tage. Wir beabsichtigen, die Reihe der Körper, bei denen Spangenberg und seine Schuler[2]) die Brechungsexponenten bestimmt haben, in bezug auf DK zu messen.

Zusammenfassend kann man sagen, daß in Ionengittern das Verhältnis $\frac{\varepsilon}{n^2}$ mit der Kristallstruktur symbat geht. Die grundlegenden Faktoren sind also die Zahl, der Durchmesser und die Polarisierbarkeit der Bausteine. Unser Gesichtspunkt ist verschieden von dem von Fajans und Joos, Grimm, Goldschmidt usw., die sich mit der Elektronenpolarisation (P_E) befassen. Diese Arbeit soll vielmehr einen Aufschluß uber die Bewegungen der Elementarbausteine im Gitter ergeben (P_A).

1) Zeitschr. f. Phys. **33**, 741, 1925.

2) Zeitschr. f. Kristallogr. **57**, 494, 1923. — M. Haase ıt. **65**, 509, 1927.

Über Kerreffekt und Molekülstruktur

Von

K. L. Wolf, Karlsruhe.

Mit 2 Figuren.

Strukturfragen der organischen Chemie haben durch die Theorie der permanenten Dipole eine Belebung erfahren. Vor allem bei Benzolderivaten konnten auf Grund von Momentmessungen alte Vorstellungen der organischen Chemie bestätigt und erweitert werden. Bei aliphatischen Stoffen liegen dagegen die Verhältnisse infolge der Unsicherheit über den Einfluß der „freien Drehbarkeit" der Gruppen, wie sie die klassische Stereochemie fordert meist so kompliziert, daß es nicht möglich ist, allein auf Grund von Momentbestimmungen eindeutige Aussagen zu machen. Ich will daher versuchen, zu zeigen, wie es möglich ist, durch Kombination von Momentmessungen mit solchen von Kerreffekten und Lichtzerstreuung auch in komplizierteren Fällen zum Ziele zu kommen. Dabei mag es nicht überflüssig sein, zu betonen, daß es sich hier um Dinge handelt, die in Deutschland bei der raschen Entwicklung der Quantenmechanik etwas in den Hintergrund traten, die aber vor allem dort, wo von der Quantentheorie der homöopolaren Verbindungen noch keine Resultate erwartet werden durfen, die Kenntnis von für das chemische Verhalten grundlegenden Molekuleigenschaften vermitteln.

Ich gehe, wenn ich jetzt mit der Verknüpfung der genannten Methoden beginne, aus von den bekannten Ergebnissen der Momentbestimmungen der letzten Jahre an bisubstituierten Benzolderivaten. Bei diesen hat sich ja gezeigt, daß es in den meisten Fällen möglich ist, das Moment der bisubstituierten Benzole durch vektorielle Zusammensetzung aus den „Gruppenmomenten" der Substituenten zu berechnen. Regelmäßige und größere Abweichungen zwischen Messung und Berechnung treten nur bei den o-Verbindungen auf und bei den Benzolderivaten, bei denen min-

destens der eine der Substituenten ein NH_2- oder OH-Gruppe ist, oder sonst eine Gruppe mit einem Brückensauerstoff wie z. B. die OCH_3-Gruppe. Der Grund fur diese Abweichungen wird im ersten Fall in einer gegenseitigen Beeinflussung der in o-Stellung stark genäherten Gruppen gesucht, im zweiten Falle liegt er darin, daß bei den in Frage stehenden Fallen die am O bzw. N auftretende „Valenzwinklung" von etwa 110° in Rechnung gesetzt werden muß.

Was nun diese Valenzwinklung betrifft, so bedeutet sie für die org. Chemie nichts Neues. Das Wesentliche ist jedoch, daß sich bei der Vektor-Zusammensetzung der Momente zum ersten Male dieser Winkel direkt ergibt. Berechnungen dieser Art ließen sich bis jetzt jedoch nur bei vereinzelten Stoffen durchfuhren (1). Da erscheint es nun wesentlich, daß die Depolarisation des Streulichtes und die Kerreffekte eine Grundlage bilden, die den Nachweis und die Berechnung solcher Winkelungen auch bei Vorhandensein freier Drehbarkeit, die bei der Vektorzusammensetzung stört, ermöglicht, wie ich Ihnen an einigen Beispielen zeigen will.

Ich muß dazu einige Bezeichnungen einführen. Die Kerrkonstante B ist definiert durch die Beziehung:

$$B = \frac{K_s n_0}{\lambda} = \frac{n_p - n_s}{\lambda \cdot E^2}. \tag{1}$$

Nach der Born-Langevin-Gansschen Theorie in der Formulierung von Debye (2) ist nun:

$$B = \frac{n_p - n_s}{\lambda E^2} = \frac{(n_0^2 - 1)\,(n_0^2 + 2)}{4 n_0 \gamma_0 \lambda} \left(\frac{\varepsilon + 2}{3}\right)^2 \cdot \left(\Theta_1 + \Theta_2\right) \text{ oder} \tag{2}$$

$$B = A\Theta_1 + A\Theta_2 = B_1 \text{ (reines Anisotropieglied)} + B_2 \text{ (Dipolglied)}. \tag{3}$$

Darin bedeuten:

$$\left.\begin{aligned} \Theta_1 &= \frac{1}{45\,kT}\left[(a_1 - a_2)\,(b_1 - b_2) + (a_2 - a_3)\,(b_2 - b_3) + (a_3 - a_1)\,(b_3 - b_1)\right] \\ \Theta_2 &= \frac{1}{45\,k^2 T^2}\left[(\mu_1^2 - \mu_2^2)\,(b_1 - b_2) + (\mu_2^2 - \mu_3^2)\,(b_2 - b_3) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)\,(b_3 - b_1)\right] \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

Die μ_i sind die Komponenten des permanenten Momentes, bezogen auf ein molekulfestes Koordinatensystem. Die a_i sind die Komponenten des Deformationsellipsoids, ebenfalls auf das molekülfeste Koordinatensystem bezogen. Sie charakterisieren die Beweglichkeit

der Ladungen im Molekül für den Fall des statischen Feldes, bestimmen also die Komponenten des im statischen Fall durch das Feld von der Stärke 1 im Molekul induzierten Momentes. Die b_i definieren entsprechende Konstanten fur den Fall eines Wechselfeldes und sind demgemäß $f(\lambda)$ Dabei ist das molekulfeste Koordinatensystem so gewählt, daß seine Achsen mit den Achsen des Ellipsoides der optischen Polarisierbarkeit zusammenfallen. Ferner kann man mit Gans (3)

$\frac{a_i}{b_i} = \frac{\varepsilon - 1}{n^2 - 1}$ (5′) (bzw. bei Dipolmolekulen $= \frac{n_\infty^2 - 1}{n^2 - 1}$, wo n_∞ der auf unendlich lange Wellen extrapolierte Brechungsindex ist)

setzen, was in den meisten Fallen erlaubt ist. Dann wird.

$$\Theta_1 = \frac{1}{45\,kT}\left(\frac{n_\infty^2 - 1}{n^2 - 1}\right)\left[(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2\right] \qquad (5)$$

als Summe von Quadraten stets positiv, während über das Vorzeichen von Θ_2 noch zu reden sein wird.

Zunächst wollen wir beachten, daß in die Gleichung für die Kerrkonstante sehr viele Molekulkonstanten eingehen. Eine modellmäßige Auswertung hat in den meisten Fallen deshalb nur Aussicht auf Erfolg, wenn einige dieser Konstanten auf anderem Wege ermittelt werden können. Momentmessungen und Messungen der Depolarisation des gestreuten Lichtes leisten dies. Zu einer exakten Auswertung fehlen aber zur Zeit noch in den meisten Fällen genugend genaue Messungen an Dämpfen, fur welche allein die Theorie entwickelt ist. In Flüssigkeiten stört die Assoziation und die Unsicherheit über das am Molekül tatsächlich angreifende Feld. Doch ist mindestens qualitativ eine Anwendung der Theorie erlaubt, und es läßt sich aus den zahlreichen Messungen an Flussigkeiten bereits zeigen, daß man durch Kombination von Lichtzerstreuungsdaten mit Kerrkonstanten und Momentmessungen zu recht schönen Bestätigungen der alten organischen Strukturchemie kommt und in vielen Fällen auch darüber hinaus Aussagen, vor allem was die Einschränkung der freien Drehbarkeit betrifft, machen kann. Ausführliche Untersuchungen hierüber sind gemeinsam mit Herrn Dr. Briegleb in Angriff genommen. Hier kann ich nur auf die

Dinge eingehen, die sich direkt mit der Frage der obengenannten Winklung beschäftigen, wozu Betrachtungen über das Vorzeichen von Θ_2 nötig sind. Und zwar wähle ich der Einfachheit halber solche Fälle aus, in denen das Deformationsellipsoid rotationssymmetrisch angesetzt werden kann, in denen also

$$b_2 = b_3 \text{ und } a_2 = a_3$$

gesetzt werden kann. Unsere Formel fur Θ_2 vereinfacht sich dann, wie folgt:

$$\Theta_2 = \frac{1}{45\,k^2\,T^2}\left[(\mu_1^2 - \mu_2^2)(b_1 - b_2) + (\mu_3^2 - \mu_1^2)(b_2 - b_1)\right] \tag{6}$$

Sei nun etwa $\mu = \mu_1$, also $\mu_2 = \mu_3 = 0$, so wird

$$\Theta_2 = \frac{1}{45\,k^2\,T^2}\left[\mu_1^2(b_1 - b_2) - \mu_1^2(b_2 - b_1)\right] \tag{6a}$$

$$= \frac{1}{45\,k^2\,T^2}\left[2\,\mu_1^2(b_1 - b_2)\right].$$

Ist ferner $b_1 > b_2 = b_3$, also b_1 Achse größter Polarisierbarkeit, so wird Θ_2 positiv. Ist dagegen $b_1 < b_2 = b_3$, so wird Θ_2 negativ[1]). Nimmt μ eine Zwischenlage ein, so wird in obige Überlegungen der Winkel zwischen der Richtung von μ und der Achse größter Polarisierbarkeit eingehen, derart, daß bei stetiger Winkeländerung Θ_2 von positiven Werten uber 0 zu negativen Werten geht.

Allgemein[2]) besagt Formel (6), daß Θ_2 und damit B_2 bei Dipolmolekülen (und nur bei solchen) sowohl positiv wie negativ sein können Das Vorzeichen von Θ_2 gibt also, und das interessiert uns hier allein, Auskunft uber die Lage des Moments zur Achse größter Polarisierbarkeit.

---

1) Negative B-Werte kommen also, anschaulich gesprochen, dadurch zustande, daß sie die uberwiegende Anzahl der Molekule jeweils so einstellt, daß ihre Momente in Richtung des äußeren Feldes liegen. Falls nun die Achse kleinster Polarisierbarkeit in Richtung des Momentes fällt, so wird $n_p < n_s$, also B negativ. Bei Fehlen eines festen Moments stellen sich dagegen, sofern wenigstens die Voraussetzung der Gl. (5) zutrifft, die Molekule vorzugsweise mit der Achse größter Polarisierbarkeit || zum Feld. Dann ist $n_p > n_s$, d. h. immer B positiv.

2) Es ist allgemein $\Theta_2 = \frac{1}{45\,k^2\,T^2}\,2\,\mu^2(b_1 - b_2)$ fur $\mu = \mu_1$

$\Theta_2 = \frac{1}{45\,k^2\,T^2}\left[-\mu^2(b_1 - b_2)\right]$ für $\mu = \mu_2$ und für $\mu = \mu_3$.

Eindeutig ist dieses Resultat immer dann, wenn wir B in B_1 und B_2 zerlegen können Das ist möglich entweder durch Messung der Temperaturabhangigkeit von B (Θ_1 geht ja mit $1/T$, Θ_2 mit $1/T^2$) oder indem man Θ_1 und B_1 aus der Anisotropie der Lichtzerstreuung berechnet (4).

Aber selbst ohne solche Zerlegung gibt uns das Vorzeichen von B selbst oft schon die erwünschte Auskunft, was deshalb wichtig ist, weil sichere Lichtzerstreuungsdaten oft fehlen. Es ist namlich im allgemeinen $|\Theta_1| < |\Theta_2|$, wie aus der folgenden Zusammenstellung (s. Tabelle 1) von Kerrkonstanten von dipollosen

Tabelle 1(8).

Stoff	μ 10[18]	B	Stoff	$\mu \cdot 10^{18}$	B
Aethan	0	1	Aethylchlorid . . .	ca. 1,9	300
Hexan	0	1,73	Methylchlorid . . .	ca. 1,9	250
Benzol	0	12,1	Nitrobenzol	3,89	6000
p-Xylol	0	22,6	Chlorbenzol	1,55	385
Cyclohexan	0	2,30	Cyclohexanol	1,7	— 286
CCl_4	0	2,30	Nitromethan	3,8	330
$C(NO_2)_4$	0	3,0	Paraldehyd	?	— 713

und Dipolmolekülen zu ersehen ist[1]), und wie auch die erwähnten Zerlegungen zeigen. Selbst ein so kleines Moment wie das von Toluol ($0{,}4 \cdot 10^{-18}$) bedingt schon eine Verdoppelung der Kerrkonstante gegenuber dem dipollosen Benzol (s. Tabelle 1 a) Dabei ist das Anisotropieglied bei beiden fast gleich groß anzusetzen, wie die Lichtzerstreuungsmessungen zeigen (5). [Strukturformel: Benzolring mit NO_2] hat mit seinem relativ sehr großen Moment ($3{,}9 \cdot 10^{-18}$), das wie beim Toluol in die Richtung einer Achse größter Polarisierbarkeit, nämlich in die Ebene

1) Exakter wäre es, die Größen $\frac{B}{(\varepsilon+2)^2}$ heranzuziehen Dadurch werden die Unterschiede in Tab. 1 weniger schroff, ohne daß an dem Resultat, soweit es uns hier interessiert, sich Wesentliches ändert. Wir können deshalb hier auf die Berücksichtigung des Faktors $\frac{1}{(\varepsilon+2)^2}$ verzichten, um so eher als diese Dinge gemeinsam mit Herrn Dr. Stuart an anderem Ort behandelt werden sollen.

Tabelle 1a.

(Benzol, Toluol und die Xylole.)

B	12,1	24,3	41,2	24,4	22,6 (8)
$\mu \cdot 10^{18}$	0	0,4	0,6	0,4	0
Δ_{Gas} [1])	0,042	0,046		0,046	(5)

des Benzolrings, fallt, eine sehr große Kerrkonstante. Wir werden also, falls nicht μ einen von 90° und 0° sehr verschiedenen Winkel mit den Achsen des Deformationsellipsoides einschließt, nur bei sehr kleinen Momenten ein Überwiegen von $|\Theta_1|$ über $|\Theta_2|$ bzw. $|B_1|$ über $|B_2|$ erwarten dürfen.

Zwischen dem Vorzeichen von B und der Lage des Moments im Molekul besteht also folgende Beziehung Ist B negativ, so steht auf jeden Fall das Moment (wenigstens annahernd) senkrecht zu einer Achse größter Polarisierbarkeit Dagegen muß nicht notwendig B negativ sein, wenn μ senkrecht zu einer solchen Achse steht. Diese Umkehrung gilt nur für B_2.

Betrachten wir jetzt daraufhin solche mono- und disubstituierten Benzolderivate, bei denen wir mit großer Annäherung, wie die vom Werte des Benzols nur wenig abweichenden Werte des Depolarisationsgrades des gestreuten Lichtes zeigen (5), Rotationssymmetrie voraussetzen durfen, so ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 2 (8).

Stoff	$\mu \cdot 10^{18}$	B	Stoff	$\mu \cdot 10^{18}$	B
$C_6H_5 \cdot F$	1,39	191			
$C_6H_5 \cdot Cl$ . . .	1,55	385	$C_6H_5 \cdot NH_2$ . . .	1,51	— 38
$C_6H_5 \cdot Br$ . . .	1,50	374	$C_6H_5 \cdot OCH_3$ . .	1,2	+ 35
$C_6H_5 \cdot J$	1,25	288	$C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_5$.	1,2	+ 40,8
o-$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot Cl$.	1,39	270	o-$C_6H_4 \cdot Cl \cdot OH$.	1,30	+ 189

1) Δ_{Gas} = Depolarisationsgrad des Dampfes.

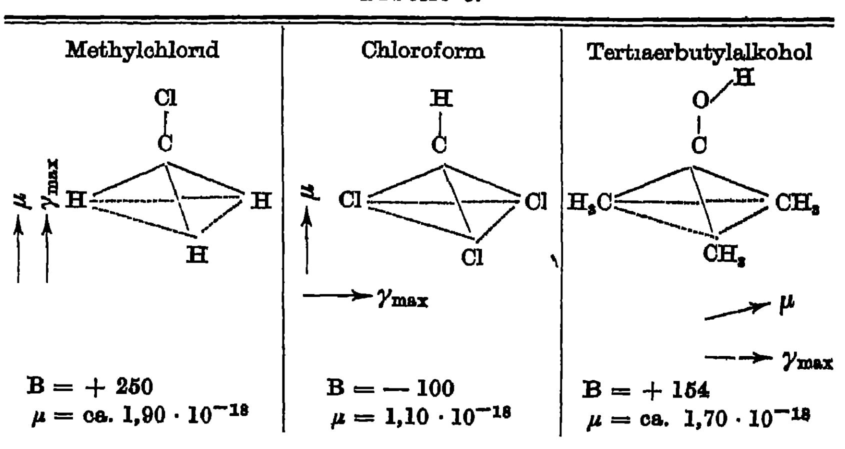
Tabelle 2 (8) (Fortsetzung).

Stoff	$\mu \cdot 10^{18}$	B	Stoff	$\mu \cdot 10^{18}$	B
p-C_6H_4 $CH_3 \cdot Cl$.	1,74	711	C_6H_3 CH_3 C_3H_7 OH (1, 4, 2)	1—2	+ 82,6
$C_6H_5 \cdot NO_2$ . . .	3,89	6000	C_6H_5 NH_2 . . .	1,51	— 38
o-$C_6H_4 \cdot CH_3$ NO_2	3,75	3300	o-$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2$	1,5—2,0	— 73
m-C_6H_4 CH_3 NO_2	4,20	3400	m-C_6H_4 $CH_3 \cdot NH_2$	ca. 1,5	— 128
p-$C_6H_4 \cdot CH_3$ NO_2	4,50	6400			

Negative oder kleine positive Kerrkonstanten treten also bei Molekülen mit großem Moment nur dort auf, wo die substituierte Gruppe eine OH- oder NH_2-Gruppe ist. Da aber beim Benzol die Achse der größten Polarisierbarkeit in die Ebene des Rings fällt, besagt das, daß bei diesen beiden Gruppen das Moment zur Ebene des Rings sehr stark geneigt sein muß. Das ist allgemeiner das Resultat, zu dem auch die Vektorzusammensetzung der Momente in vereinzelten, geeigneten Fällen gefuhrt hatte (6) (1).

Darüber hinaus können wir jetzt aber mit Hilfe der Kerrkonstanten auch bei aliphatischen Verbindungen die „Valenzwinkelung" am O direkt nachweisen, wie Tabelle 3 zeigt:

Tabelle 3.



Wir sehen hier zunächst zwei schöne Bestätigungen unserer Formeln an Chloroform und Methylchlorid. Wir sehen ferner, wie die

Kerrkonstante von Tertiärbuthylalkohol die Winkelung am O beweist[1]).

Wenn wir die übrigen aliphatischen Alkohole betrachten, so finden wir nur noch beim Isopropylalkohol und beim Tertiäramylalkohol positive, aber schon kleinere Kerrkonstanten (+ 73 bzw. 39,8). Alle ubrigen Alkohole mit gesättigten Ketten haben negative Kerrkonstanten, was aussagt, daß bei Alkoholen mit gerader Kette bei freier Drehbarkeit im allgemeinen die Achse größter Polarisierbarkeit $\perp$ zu μ steht. Winkelberechnungen sind noch nicht möglich (Flüssigkeiten!), doch sieht man, wie man hier ohne Einzelkenntnis der Verteilung der Häufigkeit der einzelnen Gruppen im Raum Werte gewinnt uber die mittlere Lage der Achse der größten Polarisierbarkeit. Speziell bei den gesättigten aliphat. Alkoholen mit normaler Kette wird durch die negativen B-Werte der Schluß nahegelegt, daß lange, gestreckte Zickzackketten in den Flüssigkeiten am häufigsten sind. Durch Heranziehung ihrer Kerrkonstanten und der Kerrkonstanten und der Lichtzerstreuung der gesättigten normalen Kohlenwasserstoffe scheint dieser Schluß gestützt zu werden. Es scheinen ferner Anzeichen dafür vorhanden zu sein, daß bei Ketten mit 4—5 Kohlenstoffatomen mit endständiger polarer Gruppe die ebene Ringanordnung begünstigt wird. Doch bedarf gerade dies letztere noch genauerer Überprüfung.

Zum Schluß werde noch der Paraldehyd behandelt, der eine besonders große neg. Kerrkonstante hat (— 713). Wie ist diese

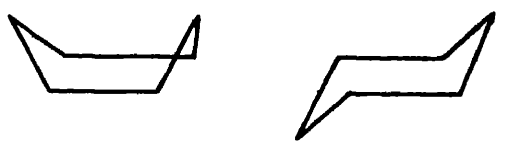


Fig. 1.

zu erklären? Für Cyclohexan nimmt man in der org. Chemie die folgenden beiden Formen an (s. Fig. 1), die gleichzeitig neben-

1) Bromoform hat $B = -86{,}2$, Jodoform ein noch größeres B. Die Anisotropie nimmt also vom Chloroform zum Jodoform zu, $|\Theta_1|$ wird größer. Das führt zu der Vorstellung, daß die Jodatome bereits näher in einer Ebene mit dem C-Atom liegen als die Chloratome, ein Resultat, das mit anderen diesbezüglichen übereinstimmt.

einander existieren sollen. Diese Annahme wird bestätigt dadurch, daß das Cyclohexanon das gleiche Moment (1) hat, wie die normalen aliphat. Ketone. Über das Moment von Paraldehyd ist nun zwar nichts bekannt. Aber über seine etwaige Größe und Richtung lassen sich auf Grund des angegebenen Modells doch einige Aussagen machen, wie die folgenden beiden Figuren (Fig. 2) zeigen,

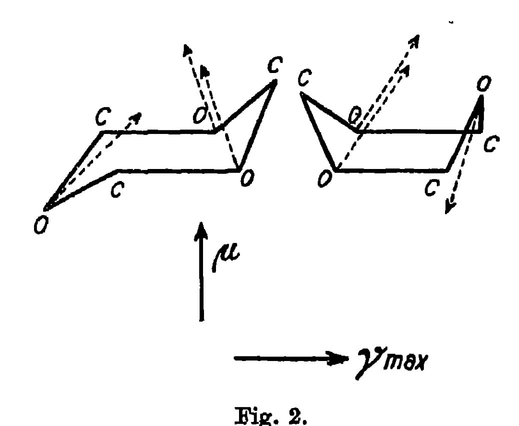


Fig. 2.

denen die Annahme zugrunde liegt, daß das Moment an jedem O ähnlicher Art sei wie beim Äther (spannungsfreier Ring).

Man sieht, daß in beiden Fällen ein endliches Moment resultiert, dessen Richtung etwa ⊥ steht zu der eingezeichneten Richtung größter Polarisierbarkeit. Damit ist die neg. Kerrkonstante erklart und gleichzeitig das Resultat gegeben, daß der Paraldehyd ein mindestens mittelgroßes Moment haben muß[1]).

Im Anschluß daran sei noch kurz auf den Zusammenhang zwischen der Größe von μ und B eingegangen. Zunächst zeigt sich, daß bei Molekülen, bei denen das Moment in der Achse größter Polarisierbarkeit liegt, fast immer die Größe der Kerrkonstanten parallel laufen mit der Größe der Momente. Auf diese Parallelität von μ mit B sei in der Reihe der Halogenbenzole deshalb besonders hingewiesen, weil sie eine Bestätigung des Resultates der Momentbestimmung (7) bedeutet, die das zunächst uberraschende Resultat erbrachte, daß bei C_6H_5Cl ein Maximum liegt. Ferner sei darauf

1) Das könnte ein Hinweis dafur sein, daß die Treppenform im Paraldehyd häufiger vorkommt als die Wannenform.

hingewiesen, daß Cymol $[p\text{-}C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH(CH_3)_2]$ bei einer größeren Anisotropie als Benzol eine ebenfalls nur ganz wenig größere Kerrkonstante (15,7 anstatt 12,1) hat. Das besagt im Vergleich mit Toluol ($B = 24{,}3$ bei einem μ von $0{,}4 \cdot 10^{-18}$), daß Cymol ein verschwindend kleines Moment hat. Die Kerrkonstanten können also in Fällen, in denen wie bei den vorliegenden eine direkte Messung sehr mühsam wäre (kleines Moment!), neben Aufschluß über die Lage des Momentes auch solche über seine Größe geben. Eine exakte Berechnung desselben ist aber erst in Kombination mit den Werten der Depolarisationsgrade möglich.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die vorliegenden Messungen von Kerrkonstanten an Flüssigkeiten eine Bestätigung und Erweiterung dessen ergeben, was man auf Grund von Momentmessungen erhalten hatte. Zu noch weitergehenden Schlüssen (genauere Berechnung der Winkel zwischen Momentrichtung und Achse größter Polarisierbarkeit) sind dagegen aus den eingangs genannten Gründen nur Messungen an Gasen und Dämpfen bzw. Lösungen geeignet, die bereits von uns gemeinsam mit Herrn Dr. H. A. Stuart in Angriff genommen sind. Was die oben gezogenen qualitativen Schlüsse betrifft, so dürfte jedenfalls die Unsicherheit über die Assoziation und das innere Feld nicht ins Gewicht fallen, da man in Tab. 2 ja immer Moleküle mit gleichem Moment und von gleicher Bauart vergleichen kann[1], und da ferner eine Umkehrung des Vorzeichens auch bei Berücksichtigung dieser Faktoren nicht zu erwarten ist.

Literatur.

1) K. L. Wolf, Zeitschr. f. phys. Chem. (B) 3, 128, 1929, A. Eucken u. L. Meyer, Physik. Zeitschr. 30, 397, 1929.

2) P. Debye, Handbuch der Radiologie VI, Leipzig 1925.

3) R. Gans, Ann. d. Phys. 65, 97, 1921.

4) Raman und Krishnan, Phil. Mag. (7) 3, 713 u. 724, 1927. Dasselbe exakter bei H. A. Stuart, Zeitschr. f. Phys. 55, 358, 1929.

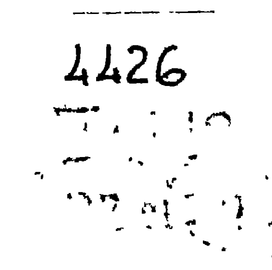
1) Dadurch wird erreicht, daß nur solche Fälle verglichen werden, bei denen das innere Feld von gleicher Art ist und bei denen auch der Faktor $\frac{1}{(\varepsilon + 2)^2}$ (s. Anm. 1, Seite 128) nur eine untergeordnete Rolle spielt.

5) S. in dem Artikel von Gans in Bd. 19 des Handbuches der Experimentalphysik. Leipzig 1928. Ferner Ramakrishna Rao, Ind. Journ. of Phys. 2, 61, 1927.

6) J. W. Williams, Physik. Zeitschr. 29, 271, 1928. K. Højendahl, Studies of Dipolmoment, Kopenhagen 1928.

7) P. Walden u. O. Werner, Zeitschr. f phys. Chem. (B) 2, 10, 1929.

8) R. Leiser, Abhandlungen der D. Bunsengesellschaft Nr. 4, 1910. Relativwerte bez. auf $CS_2 = 100$.





Druck von August Pries in Leipzig

LEIPZIGER VORTRÄGE 1928

QUANTENTHEORIE UND CHEMIE

Herausgegeben von

Privatdozent Dr. H. FALKENHAGEN

z. Z. am Physikalischen Institut der Universitat Leipzig

29 Abbildungen, 3 Tafeln. VIII und 142 Seiten. 8°. Karton. RM. 10.—

INHALT

VERLAG S. HIRZEL / LEIPZIG C 1